BAND 132 JULI 1953 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Programm der 16. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft 1

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, J., G. Bratfisch und I. Festl, Untersuchungen über die Härtung von Natrium-Phenol-Resolen mit p-Toluolsulfonsäure und Mineralsäuren (mit 7 Abb.) 2

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Ehlers, J. F., Komplexe Kationen bei der Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resol (mit 5 Abb.) 7

Aus dem Staatlichen Prüfungsamt für den Straßenbau, Haag

Nellensteyn, F. J., Die theoretische Grundlage der Benetzungsgesetze (mit 3 Abb.) . 12

Aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik Dortmund-Eving

Weblus, B., Über die kolloide Dispersion der Tone 16

Aus dem Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur (Indien)

Gupta, S. L., Der Einfluß einiger schwerlöslicher organischer Substanzen auf die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode (mit 5 Abb.) 21

From the Department of Coal Gas and Fuel Industries, University of Leeds, England

Sarkar, A. K., A Physico-Chemical Study of the Action of Lime on Coal-Tars (With 10 illustrations) 24

Aus dem Department of General Chemistry Indian Institute of Science, Bangalore, South India

Ramakrishna, V., Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose [Part I] 30

Wissenschaftliche Kurzberichte

Katsurai, T. (Tokyo), und H. Mikawa (Stockholm), Notiz über das Liesegangsche Phänomen in geneigten Proberöhren (mit 2 Abb.) 34

Wissenschaftlich-Technische Sammelberichte

Moll, H. (Berlin), Neuere Arbeiten über die Viskosität von hochmolekularen Lösungen [Teilchen-Größe und -Form] 35

Tagungsberichte

Rehm, K. (Landshut/Bay.), 27. Glastechnische Tagung am 12.—14. Mai 1953 in Freiburg/Br. 44

Berichtigung

Lange, H., Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze, Kolloid-Z. **131,** 96 (1953) 45

Bücherbesprechungen 45

Referate 46

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 3169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 132 | Juli 1953 | Heft 1

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft e. V. ladet hiermit die Mitglieder der Gesellschaft sowie alle Freunde und Interessenten der Kolloid-Wissenschaft ein zur

16. wissenschaftlichen Arbeitstagung

(3. Arbeitstagung seit Wiedergründung der Gesellschaft)

Die Tagung wird in ***Hamburg am 19. und 20. September 1953*** *stattfinden, in unmittelbarem zeitlichen Anschluß an die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker.*

Vorläufiges Programm:

H. L. Booij *(Laboratorium voor Medische Chemie der Rijks-Universiteit, Leiden/Niederlande)*
Die Assoziation zwischen Proteinen und Lipoiden und ihre Bedeutung für die biologische Permeabilität

D. Bourgoin und M. Joly *(Institut Pasteur Laboratoire de Chemie Physique, Paris/Frankreich)*
Neuere Untersuchungen über den Mechanismus der Gelbildung

D. G. Dervichian, M. Joly und R. S. Titchen *(Institut Pasteur Laboratoire de Chemie Physique, Paris/Frankreich)*
Mechanische und optische Untersuchungen über die Struktur kolloider Lösungen

H. Erbring *(Chemische Abteilung Madaus, Köln)*
Zum papierchromatographischen Nachweis pflanzlicher Glykoside

P. Ekwall *(Åbo Akademi, Institutet för fysikalisk kemi, Åbo/Finnland)*
Concentration limits in Association of Colloid Solutions

W. Feitknecht *(Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, Universität Bern/Schweiz)*
Ordnungsvorgänge bei kolloiddispersen Hydroxyden und Hydroxysalzen

E. Gorter *(Universität Leiden/Niederlande)*
Komplexe Verbindungen von Eiweiß mit Heparin und ähnlichen Substanzen

K. Heckmann *(Max-Planck-Institut für physikalische Chemie Berlin-Dahlem)*
Leitfähigkeitsmessungen und Ionenaktivitätsbestimmungen an Elektrolytkolloiden

S. Heller *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Neue Meßmethoden zur Untersuchung monomolekularer Filme

K. Hess *(Technische Hochschule Hannover, Rubi/Oberstdorf)*
Protein, Kleber und Lipoid im Weizenkorn und Mehl (präparative, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen)

E. Jenckel *(Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie, Technische Hochschule, Aachen)*
Zur Schwingungsdämpfung an Hochpolymeren

J. Kruse *(Phönix Gummiwerke A. G., Hamburg)*
Zum Problem der Ruß-Kautschuk-Mischungen (mit Stereoprojektion)

A. J. P. Martin *(Medical Research Council, National Institute for Medical Research, London/England)*
Gas — Liquid Partition Chromatography

F. H. Müller *(Physikalisch-chemisches Institut, Laboratorium Hochpolymere, Universität Marburg)*
Untersuchungen an monomolekularen Filmen hochpolymerer Substanzen

J. H. Schulman und J. Leja *(Department of Colloid-Science, The University Cambridge/England)*
Molecular Interactions at the Solid — Aqueous Interface, with special reference to the role of frother molecules in flotation

H. Thiele *(Hygienisches Institut der Universität Kiel)*
Versuche zur Synthese mizellarer Strukturen

J. J. W. Verwey *(Philips Research Laboratories Eindhoven/Niederlande)*
Das Kräftespiel zwischen Teilchen in lyophoben Kolloidsystemen

G. Weitzel *(Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Biochemische Abteilung, Göttingen)*
Zusammenhänge zwischen Filmeigenschaften, chemischer Struktur und biologischem Verhalten langkettiger Verbindungen

Die endgültige Reihenfolge der Vorträge wird noch bekanntgegeben. Weitere Vortragsanmeldungen für Kurzvorträge (10 bis 15 Min.) sind zu richten an:

Prof. Dr. Hans Erbring, *Köln-Brück, Wiehlerstr. 7*

Termin der Vortragsanmeldungen: 10. August 1953

KOLLOID-GESELLSCHAFT e. V.

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Untersuchungen über die Härtung von Natrium-Phenol-Resolen mit p-Toluolsulfonsäure und Mineralsäuren

Von Joh. Ehlers, G. Bratfisch und I. Festl

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1953)

Für die Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resol, die als Kalthärtung technisch verwendet wird, galt nach den bekannten Untersuchungen als gegeben, daß bei Überschuß von Wasserstoff-Ionen Phenole über Methylenbrücken Ketten bilden und direkt vernetzen (1). Dabei sollte die Konzentration der Wasserstoff-Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen, den Anionen aber keine Rolle zufallen. Spezielle organische Säuren wie die p-Toloulsulfonsäure erwiesen sich als besonders wirksam, so daß sie als Härtesäuren vornehmlich angewandt werden. Eine stichhaltige Erklärung konnte dafür nicht gegeben werden.

Wir haben in einigen voraufgehenden Aufsätzen (2, 3, 4, 5, 6) über Untersuchungen zur Bildung und Härtung von Harzen aus Phenol und Formaldehyd berichtet und einen bis dahin nicht bekannten Härtungsvorgang erschlossen. Wir hatten die Resolbildung als Bildung von Igelkationen von der der Novolake als durch Protonen beschleunigte Bildung von Kettenmolekülen unterschieden. Die Kationen können durch Phenolalkohole substituierte Ammonium-Kationen sein, oder es sind um Natrium zu komplexen Kationen zusammengefaßte Phenolalkohole. Wir hatten erkannt, daß die Härtung der Resole zum Resit durch die Bildung von Methylenbrücken zwischen den Kettenenden von Igelmolekülen, durch das „Zusammenwachsen von Igelstacheln" über Methylenbrücken bereits gegeben ist, daß diese vernetzten Kationen nach Ammoniakabspaltung oder Zerstörung der Komplexebei höherer Temperatur weiter in „Netzmoleküle" direkt vernetzter Ketten übergehen können. Wir konnten bereits zeigen, daß bei der Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resolen neben der in Gemischen von Phenol und Formaldehyd zu Novolaken führenden, durch Protonen beschleunigten Reaktionen von p-Oxybenzylalkohol mit Phenol den Anionen eine wichtige Funktion zukommen muß, die auf der Salzbildung mit den komplexen Igelkationen beruht. Wir haben die Untersuchung der Kalthärtung von Natrium-Phenol-Resol fortgesetzt und berichten darüber.

Härtemessungen (7)

Wir haben gleiche Mengen eines Natrium Phenol-Resols mit gleichen Mengen verschieden starker Säure versetzt und einige Eigenschaften der härtenden Harze zu messen versucht.

Als Ausgangsharz diente zunächst ein Resol 1, das aus einem Gemisch von 1 Mol Phenol mit 2 Mol Formaldehyd — als Formalinlösung von 20% zugesetzt — und auf Phenol berechnet 3,5% Natriumhydroxyd während 3 Stunden bei 80° kondensiert war, und dem anschließend bei 50° im Vakuum etwa 60 ml Wasser entzogen wurden. 3 ml dieses Resols wurden 3 ml verschieden starker Salzsäure zugesetzt, und die Zeit bis zum Erreichen eines bestimmten Fadenziehvermögens gemessen. Dann wurde die Zeit, die vergeht, bis die härtenden, schon verfestigten Proben nicht mehr kleben, und schließlich die Härtungsdauer gemessen, nach der ein Dorn von 1 mm Durchmesser unter einer Belastung von 50 g gerade 6 Sekunden braucht, um 2 mm in das härtende Harz einzudringen. Für diese letzten Messungen wurden außer Salzsäure auch andere Säuren verwendet.

Wir geben in Abb. 1 die Ergebnisse, die mit Salzsäure und p-Toluolsulfonsäure erhalten wurden, wieder. Auf der Abszisse sind Normalitäten angegeben. Sie sind für 1,5 ml Säure- und 1,5 ml Wasser-Zusatz zu 3 ml Resol 1 berechnet. Die Ordinate gibt reziproke Werte der Härtungsdauer und zwar in Minuten für das Fadenziehen und das Kleben und in Stunden für das Eindringen des Dornes. Wir finden mit steigendem Säurezusatz steigende Kurven, die anscheinend Stufenkurven sind. Die Lage der Stufen nach der Säurestärke gemessen stimmt bei den Kurven für die sehr verschiedenen Härtungszustände, das Fadenziehen, das Kleben und die Eindringzeit bei Salzsäurezusatz überraschend gut überein, wenn die Stufen auch nicht in allen Fällen gleich deutlich hervortreten. Bei Zusatz von p-Toluolsulfonsäure finden sich auch und zwar gut ausgeprägte Stufen, aber sie liegen bei anderen Säurestärken. Wir finden Stufen bei Zusatz von 3,60, 5,40 und 7,20 n

65 19217

QD 341
K 92
V. 132-13

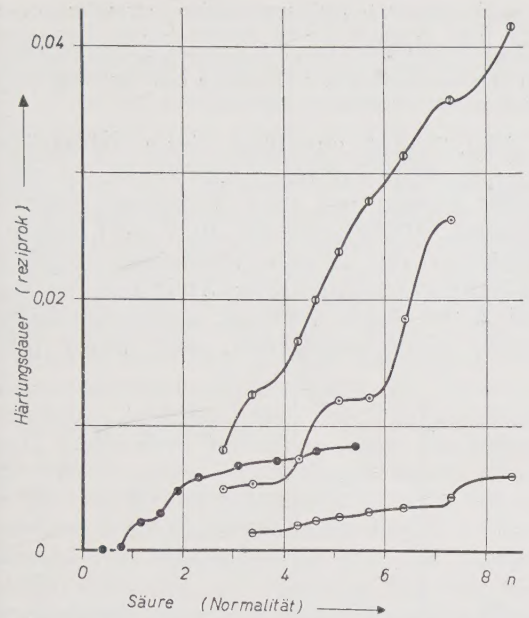


Abb. 1. Fadenziehvermögen, Eindringen eines Dornes und Aufhören des Klebens als Kennzeichen vergleichbarer Härtungsdauer in Abhängigkeit vom Zusatz gleicher Mengen steigend stärkerer Säure.

Säurestärken in Normalitäten (1,5 ml Säure zu 3,0 ml Resol)

Härtungsdauer reziprok

Resol 1
- ◐ Fadenziehen
- ⊙ Eindringzeit
- ⊖ Kleben

} HCl

- ● Eindringzeit p-TSS

Salzsäure und 1,30, 2,60 und 3,90 n p-Toluolsulfonsäure.

Zerreißfestigkeit und Dehnung (7)

Mit demselben Resol 1 wurde auch die Dehnung und die Zerreißfestigkeit gehärteter Proben nach einem primitiven Verfahren bestimmt.

Es wurden je 15 ml Resol mit Säure versetzt, und zwar Salzsäure, Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure. Die gehärteten, zylindrischen Proben von 50 mm Länge und 18 mm Durchmesser wurden in der Mitte mit einer Länge von 23,5 mm auf einen Durchmesser von 7, 8 mm abgedreht. Die bearbeitete Oberfläche der Proben war bei Verwendung von Salzsäure grob rissig, und es waren größere Blasen festzustellen, mit Schwefelsäure waren nur kleine Bläschen zu beobachten, die Rißbildung war weitaus feiner. Nach Härten mit p-Toluolsulfonsäure waren keine Blasen und keine Risse festzustellen. Für die Messung wurden die Proben an einem Ende leicht eingespannt und mit verschiedenen Gewichten steigend auf Zug beansprucht. Die Dehnung wurde zwischen Marken mittels einer Schublehre mit Nonius gemessen.

Abb. 2 gibt die Ergebnisse wieder. Auf der Abszisse ist die Belastung in g/mm², auf der Ordinate die Dehnung in Prozenten an-

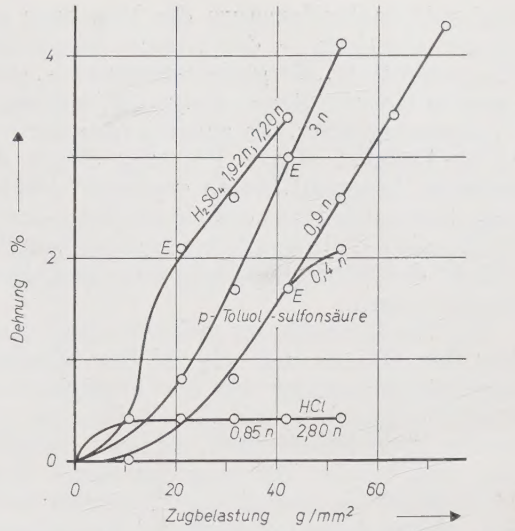


Abb. 2. Dehnbarkeit und Zerreißfestigkeit sauer gehärteter Resole in Abhängigkeit von der Säureart und -menge

E Ende der elastischen Dehnbarkeit

gegeben. An die Kurven sind die Säureart und die Säuremenge den Messungen in Abb. 1 entsprechend als Normalität von 1,5 ml Säure auf 3 ml Resol angeschrieben. Bei Salzsäure und Schwefelsäure wurde kein Unterschied festgestellt, wenn mit kleinerer — 0,85 n Salzsäure und 1,92 n Schwefelsäure — oder mit großer Säurestärke — 2,8 n Salzsäure und 7,2 n Schwefelsäure — gehärtet wurde. Jedesmal zeigte die mit Salzsäure gehärtete Probe geringe und für steigende Belastung gleiche Dehnung und Bruch bei etwa 50 g/mm² Belastung. Die mit Schwefelsäure gehärteten Proben haben jedesmal geringere Festigkeit von etwa 40 g/mm² bei weitaus größerer und mit der Belastung steigender Dehnung. Die Härtung mit p-Toluolsulfonsäure ergibt Dehnungen zwischen denen der mit Salzsäure und mit Schwefelsäure gehärteten Proben. Bei Zusatz von 0,4 n Säure ist die Festigkeit der des mit Salzsäure gehärteten Resols gleich. Bis zum Zusatz von 0,9 n Säure steigt die Festigkeit bei gleichsteigender und der Festigkeit entsprechend höherer Dehnung auf etwa 75 g/mm². Beim stärksten Zusatz von 3 n Säure ist der Anstieg der Dehnung größer geworden, die Probe reißt aber mit etwa gleicher Dehnung bereits bei 50 g/mm² Belastung.

Die mit Salzsäure gehärteten Proben sind hart und spröde. Sie sind um einen geringen Betrag dehnbar, halten nach der Dehnung einige Laststeigerung aus und reißen dann. Anders ist bei Härtung mit Schwefelsäure

und p-Toluolsulfonsäure die Dehnung zunächst elastisch — die Grenze ist an den Kurven durch „*E*“ gekennzeichnet —, geht dann in bis zum Bruch steigende, bleibende Verformung über. Es scheint also die mit Chlor-Anionen starre Härtung durch die anderen Anionen „weich gemacht“, wobei mit Schwefelsäure die Festigkeit etwas sinkt, mit p-Toluolsulfonsäure aber von der Stärke der Säure abhängig noch gesteigert werden kann.

Ein Zusammenhang zwischen dem Aufbau des Harzes und sowohl der Messung der Härtungsdauer wie der Festigkeit ist zweifellos gegeben, wir können ihn aber zunächst nicht beschreiben. Es steht lediglich fest, daß bei der Härtung mit Säure nicht allein den Wasserstoff-Ionen, sondern auch den Säure-Anionen wichtige Funktionen zukommen. Wir müssen durchaus mit einer Salzbildung der Anionen mit den komplexen Kationen des Resols rechnen. Die Stufenkurven deuten jedenfalls darauf hin.

Viskositätsmessungen (*8*)

Wir haben, um den Härtungsvorgang nicht nur an einzelnen Punkten, sondern laufend verfolgen zu können, die Untersuchung mit Viskositätsmessungen fortgesetzt. Resole wurden mit Azeton verdünnt, Säuren und zwar Salzsäure, Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure in steigender Menge zugesetzt, und die mit der fortschreitenden Härtungsdauer ansteigende Durchlaufzeit dieser Ansätze durch ein Ostwald-Viskosimeter bei 20° gemessen.

Als Harze verwendeten wir zwei Resole, ein „hochreaktives“ Resol 2 und ein an sich in der Kälte stabiles Resol 3. Das Resol 2 wurde aus einem Gemisch von 1 Mol Phenol mit 2,5 Molen Formaldehyd als Formalin von 30% Gehalt und mit auf Phenol berechnet 5% Natriumhydroxyd bei 80° in 2 Stunden hergestellt. Bei 50° C wurde während $1^1/_2$ Stunden im Vakuum Wasser abdestilliert. Das Harz war gelb-braun. Das Resol 3 wurde aus Phenol, Paraformaldehyd im Molverhältnis 1:1 und 3% Natriumhydroxyd in Lösung von 10% bei 50° C in 5 Stunden unmittelbar erhalten.

Resol 2 besteht (5) nach dem Natriumhydroxydgehalt von 5%, der immer auf Phenol berechnet ist, aus einem Gemisch von Komplexen vornehmlich einkerniger Phenol-Dialkohole und von Alkoholen zweikerniger Phenol-Methane und Äther, die langsam miteinander zu zweiseitig komplex gefaßten Ketten der o-o'-Dialkohole drei- und vierkerniger Phenol-Methane oder Methan-Äther zu komplexen Netzmolekülen reagieren. Resol 3 kann wesentlich nur den komplex gefaßten o-Alkohol des Diphenolmethans enthalten und muß an sich beständig sein. Für die Härtung wurde dem Resol 3 deshalb Formalinlösung zugesetzt, so daß das Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd 1:1,72 wurde.

Die Härtung wurde, von einer Ausnahme abgesehen, jeweils an Gemischen von 4 ml Resol 2 + 4 ml Azeton + 2 ml Wasser + 2 ml verschieden normaler Säure oder 4 ml Resol 3 + 4 ml Aceton + 2 ml Formalinlösung + 2 ml verschieden normaler Säure beobachtet; die Durchlaufzeit dieser Gemische mit der steigenden Reaktionsdauer wurde gemessen.

Abb. 3 gibt zunächst einen Überblick über die Wirkung verschiedener ca. 2,5 normaler Säuren und zwar Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und p-Toluolsulfonsäure. Bei diesen Versuchen wurden ausnahmsweise 5 ml Resol 3 mit 5 ml Azeton und 2 ml Säure versetzt. Formalinlösung wurde nicht zugegeben, weil dann mit

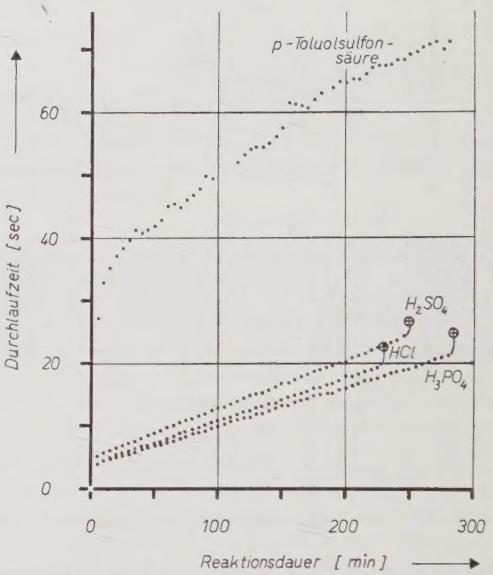


Abb. 3. Viskositätszunahme eines Resols nach Zusatz gleich starker Mineralsäuren und p-Toluolsulfonsäure.

Schwefel- und Phosphorsäure sofort Trübungen durch ausgeschiedenen Aldehyd beobachtet werden. Auf der Abszisse der Abb. 3 ist die Reaktionsdauer in Minuten, auf der Ordinate die Zunahme der Durchlaufzeit von einer im Gemisch mit 2 ml Wasser statt Säure gemessenen, als „Nullwert“ angenommenen ausgehend in Sekunden aufgetragen.

Die mit Mineralsäuren versetzten Lösungen ergeben Kurven, die dicht beieinander liegen. Mit p-Toluolsulfonsäure ist der Anstieg der Durchlaufzeit bereits wenige Minuten nach dem Zusetzen unverhältnismäßig hoch und steigt weiter deutlich an. Die Werte liegen im ganzen verstreut um Gerade. Es scheint verschiedentlich eine Richtungsänderung der Geraden angedeutet, die aber erst später wirklich wird. Der Kurvenverlauf ist im ganzen reproduzierbar, nicht aber die einzelnen Messungen. Das härtende System verhält sich wie eines,

das ein Gel ausbildet. Es läßt lockere Bindungen zu Strukturen vermuten. Sie beruhen auf einer beginnenden Entmischung, die nicht zu grober Phasentrennung führt. Ähnlich und doch anders steigen auch nach Zusatz von Mineralsäuren die Kurven sofort, aber weit weniger hoch an. Es folgt ein allmählicher gradliniger Anstieg mit nur angedeuteten Schwankungen und schließlich ein kurzer, steiler. Damit wird ein Endpunkt erreicht, der mit Trübung der Lösung einhergeht und eine grobe Phasentrennung einleitet. Dieser Endpunkt der Kurve wird als „Trübungspunkt" bezeichnet und nach Zunahme der Durchlaufzeit und nach der Reaktionsdauer bestimmt. Er wird in allen Abbildungen durch einen Kreis mit Kreuz gekennzeichnet. So stark wie bei dem aldehydarmen Resol 3 ohne Zusatz von Formaldehyd tritt der Unterschied zwischen der Härtung mit den Mineralsäuren einerseits und der p-Toluolsulfonsäure andererseits bei technischen Harzen nicht auf, die wesentlichen Unterschiede sind aber die gleichen.

Wir geben den technischen Harzen besser entsprechende Messungen am hochreaktiven Resol 2 mit Zusatz von Salzsäure in Abb. 4 und von Schwefelsäure in Abb. 5 wieder. Gemischt wurden 4 ml Resol 2 mit 4 ml Azeton, 2 ml Wasser und 2 ml verschieden starker Säure. Die Stärke ist als Normalität angegeben. Wird statt Säure Wasser zugegeben, so ist die Durchlaufzeit bei Beginn der Versuche mit Salzsäure 90, der mit Schwefelsäure 130 Sekunden. Aufgetragen ist auf der Ordinate wieder die Zunahme der Durchlaufzeit in Sekunden

Abb. 4—7. Viskositätszunahme in Resolen nach Zusatz steigend stärkerer Säure. — ⊕ Trübungspunkte (2,0 ml Säure zu 4,0 ml Resol)

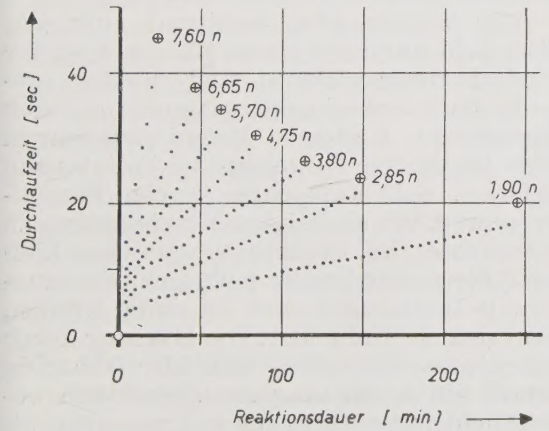


Abb. 4. Resol 2 mit Salzsäure. — 0 Nullwert 90 Sek.

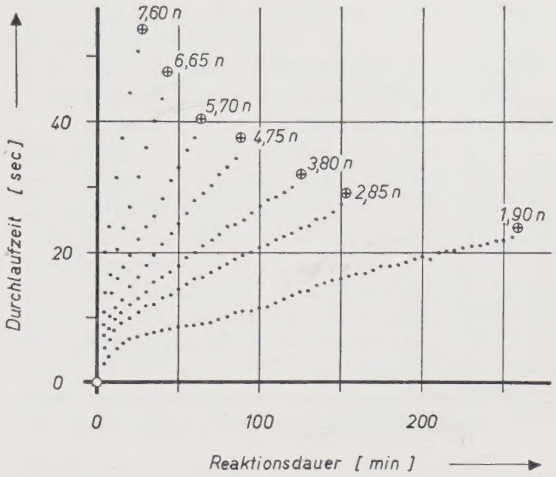


Abb. 5. Resol 2 mit Schwefelsäure. — 0 Nullwert 130 Sekunden

und auf der Abszisse die Reaktionsdauer in Minuten. An die einzelnen Kurven ist die Stärke der verwendeten Säure angeschrieben.

Jede Kurve zeigt den bereits beschriebenen Verlauf. Auf den ersten Anstieg fast auf der Ordinate folgt ein im ganzen fast gradliniger über längere Zeit und ein kurzer, starker am Schluß bis zum Trübungspunkt. Mit dem Zusatz stärkerer Säure wächst der erste Anstieg, wird der mittlere steiler, steigt die Durchlaufzeit für den Trübungspunkt und fällt die entsprechende Reaktionsdauer. Der mittlere Anstieg ist nicht streng gradlinig, es werden verschiedene Neigungen mit kurzen Übergängen beobachtet. Das Resol 2 mußte, obgleich es auch ohne Säurezusatz in der Kälte wahrnehmbar härtete, für den Vergleich zwischen Salzsäure und Schwefelsäure benutzt werden, weil die bereits erwähnte Trübung bei Zusatz von Formalinlösung zum beständigen Resol 3 die Messung und die Beobachtung der Trübungspunkte störte.

Für den Vergleich zwischen Salzsäure und p-Toluolsulfonsäure konnte das beständige Resol 3 im Gemisch 4 ml Resol 3 mit 4 ml Azeton, 2 ml Formalinlösung und 2 ml Säure verwendet werden. Die Durchlaufzeit mit 2 ml Wasser statt Säure, der Nullwert war konstant 122 Sekunden. Abb. 6 gibt die Messungen mit Zusatz von Salzsäure wieder. Wir erhalten ein gleiches Bild wie bei den vorigen Versuchen. Abb. 7, die wir bei Zusatz von p-Toluolsulfonsäure unter sonst gleichen Bedingungen erhielten, zeigt wieder die Besonderheiten von Abb. 3. Der Anstieg auf der Ordinate ist jedenfalls bei Zugabe stärkerer Säure stärker als bei

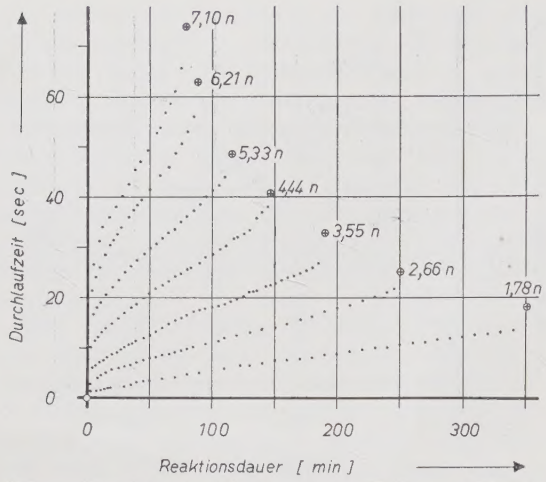


Abb. 6. Resol 3 mit Salzsäure. — 0 Nullwert 122 Sek.

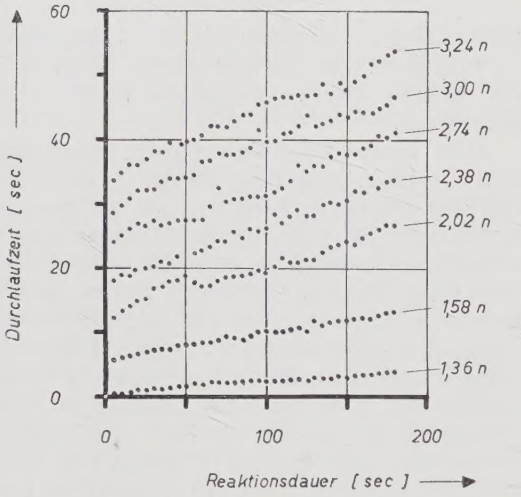


Abb. 7. Resol 3 mit p-Toluolsulfonsäure — 0 Nullwert 122 Sekunden

Zusatz von Mineralsäuren gleicher Stärke, der allmähliche Anstieg ist ausgesprochen unregelmäßig, und der Trübungspunkt fehlt. Es tritt auch bei unvergleichlich längerer Beobachtungszeit weder Trübung noch grobe Phasentrennung ein.

Wir erhielten neben dem die Säure charakterisierenden Verlauf als weiteres Kennzeichen die Trübung einer Resol-Lösung im Azeton-Wasser-Gemisch. Der Trübungspunkt zeigt den Beginn einer groben Phasentrennung an und ist nach Durchlaufzeit und Reaktionsdauer gut zu bestimmen.

Nach der vollzogenen Trennung hat sich ein sehr zähflüssiges Harz unter einem Azeton-Wasser-Gemisch angesammelt. Es wird also im Laufe der Reaktion das Ausgangsharz so verändert, daß es im Azeton-Wasser-Gemisch nicht mehr löslich ist. Nach der bisher bestehenden Anschauung verwundert es nicht, daß die Entmischung mit steigendem Säurezusatz früher eintritt, schwer zu erklären dürfte aber der gleichzeitig gemessene Anstieg der Durchlaufzeiten sein. Man könnte zwar daran denken, eine stärkere Vernetzung dafür heranzuziehen, das wäre für das frühere Eintreten wohl, nicht aber für die höhere Viskosität maßgebend, weil sich die Unlöslichkeit, wenn sie durch Vernetzung begründet ist, eben bei einer bestimmten Vernetzung bemerkbar machen müßte. Dasselbe gilt für den Versuch, eine größere Kettenlänge verantwortlich zu machen. Es muß aber aussichtsreich scheinen, die von uns aufgefundene Komplexbildung aus Phenol-o-Alkohol mit Natriumhydroxyd für die Erklärung heranzuziehen.

Von vornherein muß es richtig scheinen, wenn man die unterschiedenen Kurventeile, das sind die fast senkrechten Anstiege zu Beginn und am Ende einerseits und der allmähliche in der Mitte andererseits, verschieden begründet. Der allmähliche Anstieg ist der durch Protonen katalysierten Reaktion zwischen p-Alkoholgruppen und Phenol, fast senkrechter Anstieg einer plötzlichen Systemänderung zuzuschreiben. Am Schluß der Kurve ist die Entmischung, die man direkt beobachtet, die begründende Systemänderung. Am Anfang sollte die Systemänderung auf der Salzbildung und Zersetzung der Komplexe durch den Säurezusatz beruhen. Das sind Vorgänge, die mit sehr starker Wirkung oder mit großer Geschwindigkeit verlaufen und steile Kurvenstücke zur Folge haben müssen, während die Reaktionen in den Ketten — freie oder als „Igelstacheln" komplex gefaßte Ketten — mit höherem Säurezusatz beschleunigt, aber in der Kälte doch langsam vor sich gehen.

Wir können jetzt bestimmt aussagen, daß nicht nur die Wasserstoff-Ionen bei der Säurehärtung wirksam sind, sondern gerade die Säureanionen zusammen mit den komplexen Kationen Entmischungen in den härtenden Systemen so beeinflussen können, daß statt einer groben Phasentrennung, wie sie bei den Mineralsäuren zu beobachten ist, Strukturen entstehen können, die gerade bei der technisch bevorzugten p-Toluolsulfonsäure so stark werden, daß sich ein Gel bildet. Die Härtung durch chemische Bindungen wird hier frühzeitig durch die Ausbildung von Strukturen wesentlich unterstützt und kann sich als „Weichmachung" äußern.

Zusammenfassung

An drei Resolen verschiedener Zusammensetzung wird die Härtungsdauer bis zum Erreichen oder Verschwinden charakteristischer Eigenschaften gemessen. Als Kennzeichen wurden das Fadenziehen, das Kleben, eine herausgegriffene hohe Viskosität und die Trübung von Harzlösungen in Aceton-Wasser-Gemisch gewählt. Die Trübung kann nach Härtungsdauer und Viskosität bestimmt werden. An einem Resol wird die Dehnung und Zerreißfestigkeit gehärteter Proben untersucht. Der Verlauf der Härtung kann mit der Viskositätsmessung von Harzlösungen im Aceton-Wasser-Gemisch verfolgt werden.

Es zeigt sich, daß die Anionen neben den Wasserstoffionen bei der Härtung wirksam sind. Das Anion der p-Toluolsulfonsäure bewirkt die Ausbildung von Gelstrukturen an Stelle einer groben Phasentrennung. Die erschlossene „Weichmachung" durch Anionen-Wirkung erklärt sich als Strukturbildung im Mischsystem.

Literatur

1) Hultzsch, K., Chemie der Phenolharze (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950).

2) Ehlers, Joh. F., Kunststoffe **40**, 151 (1950).

3) Ehlers, Joh. F., Kolloid-Z. **130**, 161 (1953).

4) Ehlers, Joh. F., und F. Heske, Kolloid-Z. **130**, 165 (1953).

5) Ehlers, Joh. F., Kolloid-Z. **131**, 137 (1953), 3. Aufsatz: Harzbildung.

6) Ehlers, Joh. F., Kolloid-Z. **131**, 145 (1953), 4. Aufsatz: Harzhärtung.

7) Bratfisch, G., Säurehärtung von Resolen. Diplom-Arbeit, Technische Universität Berlin-Charlottenburg (1950). Nicht veröffentlicht.

8) Festl, Ingrid, Beitrag zur Säurehärtung von Resolen. Diplom-Arbeit. Technische Universität Berlin-Charlottenburg (1953). Nicht veröffentlicht.

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe im technisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Komplexe Kationen bei der Säurehärtung von Natrium-Phenol-Resol

Von Joh. F. Ehlers

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. April 1953)

Im vorhergehenden Aufsatz (1) haben wir über Untersuchungen bei der Kalthärtung von Natrium-Phenol-Resolen mit p-Toluolsulfonsäure im Vergleich mit Mineralsäuren berichtet und konnten zeigen, daß wesentliche Unterschiede bestehen. Deutlich trat die Gelbildung bei Verwendung von p-Toluolsulfonsäure hervor, die bei der von Mineralsäuren nicht beobachtet wurde. Aber auch innerhalb der Gruppe der Mineralsäuren müssen wesentliche Unterschiede bestehen, denn es stand hohe Dehnbarkeit bei Härtung mit p-Toluolsulfonsäure und Schwefelsäure im Gegensatz zu Härte und Sprödigkeit der mit Salzsäure gehärteten Proben. Wir vermuteten, daß die Salzbildung der Säureanionen mit den komplexen Resolkationen diese Wirkung begründet. Zu dieser Vermutung hatte uns einmal das Auftreten von Stufenkurven für die im Anfang verglichenen Härtungskennzeichen — Fadenziehen, Aufhören des Klebens und Eindringen eines Dornes — in Abhängigkeit von der Stärke der zugesetzten Säure, die Übereinstimmung der Lage dieser Stufen nach der Säurestärke in Resol 1 bei Härtung mit Salzsäure und die Änderung der Lage bei der mit p-Toluolsulfonsäure geführt.

Vergleichbare Zustände

Wir können sicher auch bei den Viskositätsmessungen Zustände auffinden, die für alle Säuren vergleichbar sind. Die Trübungspunkte scheinen zunächst am besten geeignet, da sie eine Sättigung der Lösung durch den Beginn einer groben Phasentrennung anzeigen und nach Durchlaufzeit und Reaktionsdauer gut zu bestimmen sind. Sie schließen aber die p-Toluolsulfonsäure vom Vergleich aus, weil dabei statt der groben Phasentrennung die Gelbildung eintritt.

In Abb. 4 des vorhergehenden Aufsatzes (1) war die Zunahme der Viskosität im Verlaufe der Härtung von Resol 3 — eines an sich stabilen Resols — mit Zusatz von Formaldehyd und Salzsäure dargestellt. Es scheint zunächst eine Dreiteilung der Kurve gegeben: Auf einen sehr steilen Anstieg im Beginn folgt ein fast geradliniger, allmählicher und schließlich wieder ein sehr steiler bis zum Trübungspunkt. Wie Abb. 1, in der drei Kurven der eben erwähnten Abbildung des vorigen Aufsatzes mit etwa 45° Neigung vergrößert dargestellt sind, zeigt, ist der allmähliche Anstieg nicht durch eine einheitliche Kurve, sondern nur als gebrochene Gerade darstellbar. Dabei zeigten die Kurven für 3,55 und 5,33 normale Salzsäure, daß der Übergang von einer Neigung zur anderen durchaus nicht beim Schnittpunkt beider vor sich gehen muß, sondern daß die Kurven im Beispiel der 3,55 normalen Säure viel später, in dem der 5,33 normalen viel früher hinüberwechseln

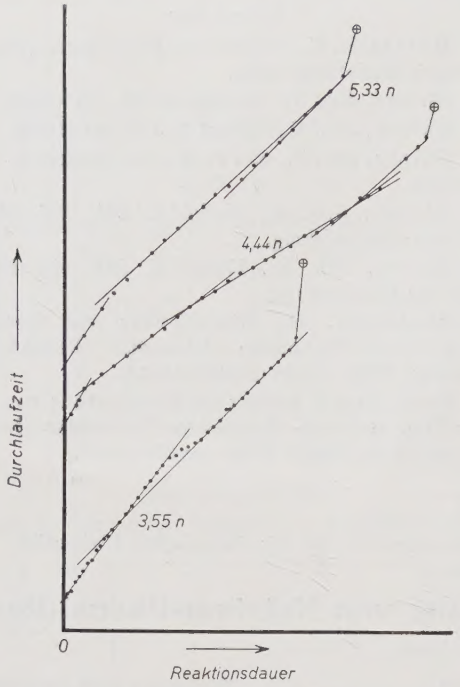


Abb. 1. Viskositätszunahme im Resol 3 nach Zusatz von Salzsäure.
⊕ Trübungspunkte
Die Maßstäbe sind willkürlich verändert, um eine Neigung von ca. 45° zu erreichen

kann. Bei der Kurve für 4,44 normale Salzsäure steigt die Durchlaufzeit auf einer Geraden, wechselt auf eine größere Neigung über, fällt wieder auf die erste Gerade zurück und steigt schließlich doch steiler an. Das deutet auf Entmischungsvorgänge und Mischzustände im Verlaufe der Reaktion auch bei Mineralsäurezusatz. Wir können vermuten, daß der durch die Teilgeraden beschriebene Anstieg der Viskosität durch Reaktionen in jeweils bestimmten Zuständen begründet ist, und wollen die Neigung der Teilgeraden in der Wende der Viskositätskurven als vergleichbar für alle Säurezusätze annehmen.

Damit erhalten wir einen weiteren Zustand für den Vergleich, der auch die p-Toluolsulfonsäure umfassen kann, wobei allerdings nicht die Neigung im Wendepunkt der Viskositätskurve, sondern eine über den gesamten Verlauf geschätzte Neigung zugrunde liegen muß, da wir wie schon keinen Trübungspunkt, auch keinen Wendepunkt fanden.

Als dritter vergleichbarer Zustand bietet sich der Anfangszustand unmittelbar nach der Säurezugabe an. Er ist durch die Abschnitte auf der Ordinate zu kennzeichnen.

Wir können sie sehr genau den Kurven der Abbildungen 3 bis 5 des vorigen Aufsatzes (1) entnehmen, wenn sie der Abb. 1 entsprechend gezeichnet werden. Hierbei ist die p-Toluolsulfonsäure nun zweifelsfrei in den Vergleich eingeschlossen.

In den Abbildungen 2 bis 5 haben wir die Kennzeichen dieser vergleichbaren Zustände jeweils für ein Resol und eine Säure gemeinsam eingetragen. Die Abszissen geben jedesmal die Stärke der zugesetzten 2 ml Säure in Normalitäten, die Ordinaten die Zunahme der Durchlaufzeiten für den Trübungspunkt und die Ordinatenabschnitte, das Hundertfache der reziproken Werte der Reaktionsdauer in Minuten für

Abb. 2—5. Trübungspunkte, Abschnitte auf der Ordinate und Neigung im Wendepunkt als Stufenkurven in Abhängigkeit von der Säurestärke

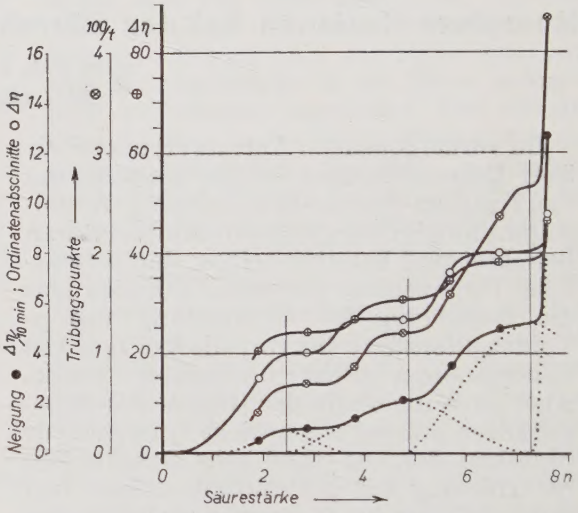


Abb. 2. Resol 2 mit Salzsäure

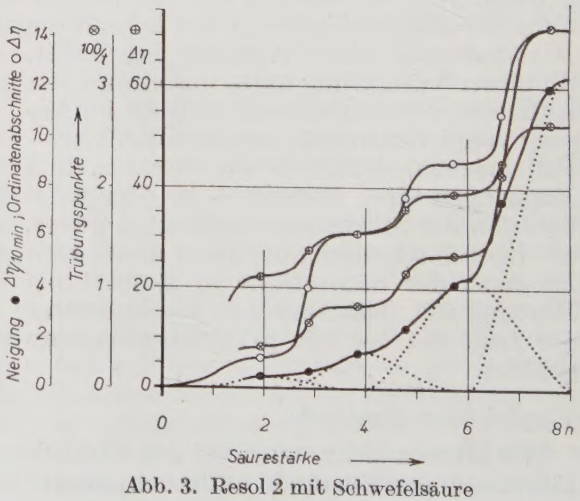


Abb. 3. Resol 2 mit Schwefelsäure

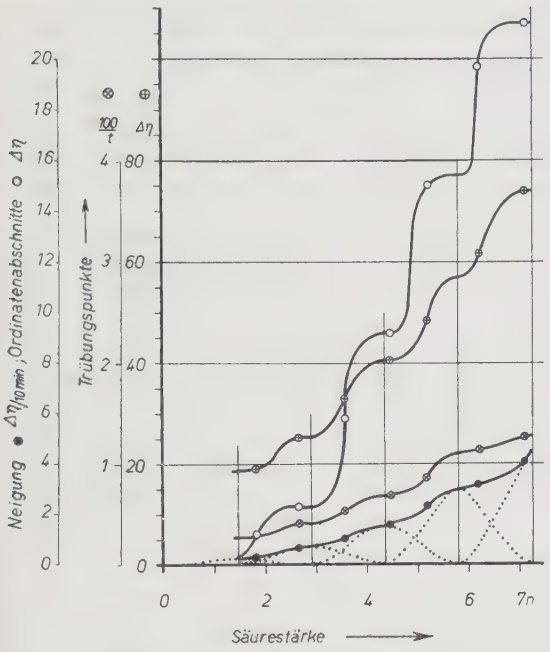


Abb. 4. Resol 3 mit Salzsäure

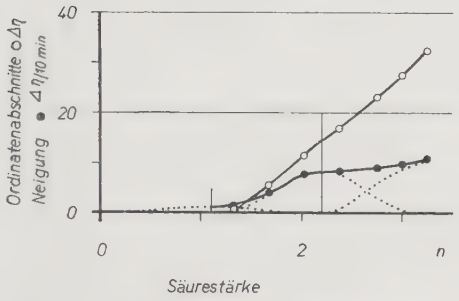


Abb. 5. Resol 3 mit p-Toluolsulfonsäure

die Trübungspunkte und die Zunahme der Durchlaufzeit einheitlich für 10 Minuten Reaktionsdauer berechnet für die Neigung derViskositätskurve im Wendepunkt an.

Es ergeben sich allgemein sehr ähnliche Bilder für die Resole und Säuren. Auch bei allen verglichenen Zuständen, charakterisiert durch den Trübungspunkt nach Durchlaufzeit und nach Härtungsdauer, die Neigung im Wendepunkt und die Ordinatenabschnitte, haben wir stets so ähnliche Bilder erhalten, daß wir an der gleichen Begründung nicht zweifeln können; und doch handelt es sich um die Darstellung verschiedener Vorgänge, Entmischung in den Trübungspunkten, Reaktionsgeschwindigkeiten in den Kurvenwenden und Salzbildung mit Zersetzung der Komplexe bei den Ordinatenabschnitten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen als Besonderes beim Resol 2 die starke Steigung im Kurvenende bei hoher Säurestärke, was leicht verständlich ist und erwartet werden durfte, wenn die durch Protonen beschleunigte Reaktion zwischen p-Alkoholgruppen und Phenol im Kern Einfluß hat.

Die allgemein gefundene Form der Vergleichskurven scheint die Stufenkurve und weiter eine Summe von Teilkurven mit etwa Glockenform zu sein. Wir haben den Versuch gemacht, sie so darzustellen. Wiedergegeben ist diese Aufteilung nur am Beispiel der Neigung im Wendepunkt durch die punktierten Kurven unter den ausgezogenen. Die so erhaltene Unterteilung stellt ein geschlossenes System dar, bei dem jede der punktierten Teilkurven mit steigender Säuremenge ansteigt, ein Maximum erreicht und symmetrisch zum Anstieg wieder zu einem Minimum abfällt. Jeweils unter dem Maximum der vorhergehenden beginnt in einem korrespondierendem Minimum die nächste Teilkurve mit immer dem gleichen Verlauf. Die Lage der Maxima an der Normalität der zugesetzten Säure gemessen, scheint für die verwendeten Resole und die zugesetzten Säuren charakteristisch zu sein. Wir finden bei allen verglichenen Merkmalen jeweils die gleiche Lage für die Maxima. Für eine Zusammenstellung können wir die im vorigen Aufsatz (1) gegebenen Lagen der Stufen bei Resol 1 hinzunehmen:

Ordnungszahl der Maxima			1	2	3	4	5
% NaOH	Resol	Säure					
5,0	2	HCl	2,42	4,84	7,25	—	—
3,5	1	HCl	(1,80)	3,60	5,40	7,20	—
3,0	3	HCl	(1,45)	2,90	4,35	5,80	(7,25)
5,0	2	HCl	2,42	4,84	7,25	—	—
5,0	2	H_2SO_4	2,00	4,00	6,00	(8,00)	
3,5	1	HCl	(1,80)	3,60	5,40	7,20	—
3,5	1	p-TSS	1,30	2,60	3,90	5,40	—
3,0	3	HCl	(1,45)	2,90	4,35	5,80	(7,25)
3,0	3	p-TSS	1,10	2,25	(3,35)	—	—

Komplexsalze

Die Gemeinsamkeit in allen Kurven kann nur darin gesucht werden, daß gleicher Aufbau, und das bedeutet hier gleicher komplexer Aufbau der Harze, den Verlauf und die Änderungen im Verlauf der Vergleichskurven bestimmen.

Vergleichen wir zunächst die Resole 1, 2 und 3 an Hand der Maxima bei Zusatz gleicher, nämlich Salzsäure, so können wir auf unseren früheren Aufsatz über die Harzbildung (2) zurückgreifen. Wir hatten da-

mals gefunden, daß in den Resolen stöchiometrisch wahrscheinliche Komplexe die Hauptmenge des Harzes darstellen. Für ein Harz mit auf Phenol berechnet 5 % Gehalt Natriumhydroxyd ergab sich ein Gemisch des Komplexes von sechs o-Oxybenzylalkoholmolekülen um ein Natriumion mit dem von sechs o-Alkoholen des Diphenolmethans. In unserem Falle würden dem erhöhten Aldehydgehalt entsprechend o-p-Dialkohole anzunehmen sein. Ein Resol mit 3,5 und stärker noch, 3 % Natriumhydroxyd enthält bevorzugt den Komplex aus dem Alkohol des Diphenolmethans.

Nun bedeutet der Zusatz von Säure einerseits Salzbildung zwischen dem komplexen Kation und dem Säureanion, andererseits kann er eine Zerstörung der Komplexe durch die Wasserstoffionen zur Folge haben. Die Beständigkeit der Salze hängt vom Kation und Anion ab, und bei gleichem Anion ist nur die Wirkung der Komplexzerstörung zu betrachten, die auf eine Verminderung des zur Komplexbildung zur Verfügung stehenden Natriums hinauskommt. Wir können also schließen, daß mit stärkerem Säurezusatz diejenigen Komplexe stöchiometrisch wahrscheinlich werden, die geringerem Gehalt an Natriumhydroxyd entsprechen, und das sind Komplexe aus Kettenmolekülen statt Phenol, jeweils um ein Phenol verlängert, also Komplexe mit jeweils stufenweise einer um 6 erhöhten Zahl von Phenolkernen. Vom Komplex Natrium + 6×1 Phenolkerne ausgehend folgen $6 \times 2 = 12$, $6 \times 3 = 18$, $6 \times 4 = 24$ und so fort.

Wenn die Höhe der Maxima, die eine Viskositätszunahme bedeutet, von der Vernetzung der Kationen einer Stufe herrührt, was kaum zu bezweifeln sein dürfte, so entspricht die Lage der Maxima nach der Säurestärke, korrekt des entsprechenden Minimums, dem Beginn der Komplexbildung in der nächsten Stufe, und diese müßte in Resolen mit geringerem Natriumgehalt, die an sich schon einer höheren Stufe angehören können, bei gleich gesteigertem Säurezusatz dichter aufeinander folgen. Das trifft für die untersuchten Resole zu.

Auch das Verhältnis der Lage der vergleichbaren Maxima, das sind die Maxima mit gleicher Ordnungszahl, in den Resolen 2,1 und 3 mit 2,42 : 1,80 : 1,45, 4,84 : 3,60 : 2,90 und so fort stimmt recht gut mit dem Verhältnis 5 : 3,5 : 3 für den Natriumhydroxyd-Gehalt überein. Der Umschlagspunkt von basischer zu saurer Reaktion bei Titration mit Salzsäure wurde im Resol 3 mit 2 ml 0,31-normaler Säure gefunden. Zur vollständigen Ausbildung der komplexen Netze als Salze in der ersten Stufe, durch das erste Maximum bei 2 ml 1,45 normaler Säure angezeigt, ist also ein großer Überschuß von Säure notwendig.

Wir dürfen nach allem die Übereinstimmung in der Lage und den Abständen der Maxima mit unseren Schlüssen aus der Untersuchung über die Harzbildung und die Wärmehärtung als Bestätigung für die wesentliche Bedeutung der komplexen Kationen auch bei der Säurehärtung und nicht nur für kleine, sondern auch für hohe Säurezusätze werten. Während im alkalischen Resol die Basen der komplexen Kationen in Stufen härten, stellt das sauer härtende den entsprechenden Vorgang bei den Salzen dar.

Die Wirkung der Anionen besteht wesentlich in der Beeinflussung der Stabilität der komplexen Kationen. Der Vergleich von Salzsäure- und Schwefelsäurezusatz zum Resol 2 zeigt die Vorverlagerung des ersten Maximums zu kleinerem Säurezusatz, und die Verminderung des Abstandes, durch eine Verminderung des zur Komplexbildung zur Verfügung stehenden Natriums begründet, besagt, daß die Zahl der komplexen Moleküle im Harz bei Zusatz von Schwefelsäure geringer ist, die komplexen Kationen des Sulfats durch die Wasserstoffionen also stärker aufgespalten werden. Das gleiche ergibt sich beim Vergleich zwischen dem Zusatz von Salzsäure und p-Toluolsulfonsäure zu den Resolen 1 und 2, auch hier ist das salzsaure Komplexkation das beständigere.

Säurehärtung

Aus allem ergibt sich die Folgerung, daß die im Resol ursprünglich vorhandenen komplexen Kationen durch den Zusatz von Säuren teilweise und, von den Anionen der Säure bestimmt, verschieden zerfallen können, indem sich für jede Säure ein Gleichgewicht zwischen komplexem Salz und Natriumsalz einstellt. Dabei werden o-Alkohole von Phenol und mehrkernigen Phenolmethane frei, es entstehen, je nach dem Anion verschieden, freie Alkohole von Phenol und Phenolmethanen neben den komplexen Salzen; und sie können an mehrkernige Phenolmethane und zu mehrkernigen Phenolmethanen aufgenommen werden. Die Geschwindigkeiten dieses Vor-

ganges wird vom Gehalt an Wasserstoffionen bestimmt.

Wir können die im vorhergehenden Aufsatz und oben vermutete Bildung von Mischsystemen, die zur sofortigen, je nach dem Anion verschieden starken Erhöhung der Durchlaufzeit führen, als Gemische der Lösung von komplexfreiem Kettenharz mit der Lösung von komplexen Salzen im Azeton-Wasser-Gemisch beschreiben. Und es ist verständlich, daß die p-toluolsulfonsauren Salze der komplexen Kationen, aus dem die freien Ketten stärker als bei Zusatz von Salzsäure gebildet werden, im Gemisch mit diesen freien Ketten wegen der Beteiligung des Phenolkernes im Molekül des Anions weniger zur Entmischung neigen als die mineralsauren, und daß statt einer groben Phasentrennung Gelbildung beobachtet wird.

Bisher haben wir Zustandsänderungen durch den Säurezusatz erschlossen. Wir konnten den Ausgangszustand unmittelbar nach dem Säurezusatz und den Zustand bei der Entmischung im Trübungspunkt beschreiben. Die eigentliche Härtungsreaktion macht sich in der starken Erhöhung der Maxima mit steigendem Säurezusatz in den Vergleichskurven der Kurvenneigung im Wendepunkt bei Resol 2 bemerkbar. Sie besteht zweifellos in der Reaktion der p-Alkoholgruppen mit dem Phenolkern, die zur Verknüpfung der Igelmoleküle zu komplexen Netzen führt, denn das Resol 2 besteht von vornherein aus o-p-Dialkoholen. Daß die Erhöhung im Resol 3 nicht so stark beobachtet wird, ist wieder verständlich, weil dieses nur aus o-Alkoholen mit Zusatz von Formaldehyd besteht. Es folgt also auf eine Zustandsänderung die Härtungsreaktion wie beim Ausgangsresol unabhängig von der Zustandsänderung. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs wird vom Gehalt an Wasserstoffionen bestimmt.

Der durch den Säurezusatz geschaffene Zustand ist dem während der Resolbildung (2) mit geringerem Natriumhydroxydgehalt vergleichbar. Er ist durch ein Nebeneinanderbestehen von komplex gefaßten und freien Ketten zu beschreiben. Dabei ist das Anion, das die Beständigkeit der Komplexsalze und damit das Verhältnis von komplex gefaßten zu freien Ketten bestimmt, von wesentlicher Bedeutung. Zu dieser Anionenwirkung tritt die der Wasserstoffionen, die das Wachsen der Ketten an den Komplexen und den Zusammenschluß der einseitig komplex gefaßten Kettenmoleküle — Igelmoleküle im Resol — zu beidseitig komplex gefaßten — komplexen Netzmolekülen des Resits — katalytisch beschleunigen. Der Zustand nach einer Säurehärtung muß also dem nach einer Wärmehärtung (3) bei nicht hohen Temperaturen etwa entsprechen, es muß das Komplex-Resit vorliegen.

Bei Wärmehärtung wie bei Kalthärtung härtet das Resol in Stufen, wobei dem zunächst betonten Resolzustand ein Resitzustand folgt, darauf wieder ein Resolzustand der nächsten Stufe und so fort, bis alles Resol, d. h. alle Igelmoleküle, zum Resit, d. h. zu komplexen Netzmolekülen umgewandelt sind. Dabei sind die Resole alkalisch Basen der komplexen Kationen, sauer Salze. Geringerem Gehalt an Natriumhydroxyd entspricht höherer Zusatz von Säure, aber dieser entspricht gleichzeitig einer höheren Temperatur bei der Wärmehärtung. Andererseits entspricht aber auch der Übergang von Salzsäure zu Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure einer Verminderung des Gehaltes an Natriumhydroxyd bei der Wärmehärtung. D. h. mit diesen Anionen kann ohne Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration eine Verlängerung der Ketten zwischen den Komplexen erreicht werden, wie das mit Salzsäure nur bei höherem Säurezusatz und damit größerer Härtungsgeschwindigkeit möglich wäre. Die p-Toluolsulfonsäure verhindert darüber hinaus Phasentrennungen während des Härtungsvorganges und bindet zusätzlich durch Ausbilden von Gelstrukturen.

Zusammenfassung

Viskositätsmessungen an Resol-Lösungen in Wasser-Aceton-Gemischen und Messungen anderer Härtungskennzeichen mit Säurezusatz zeigen, daß der Ablauf verschiedener Vorgänge von der Wasserstoffionenkonzentration und vom Zustand des Harzes abhängen, der vom Ausgangs-Resol und dem Säureanion bestimmt wird und definierbar ist. Die Säurehärtung stellt sich als Vernetzung komplex gefaßter im Gemisch mit freien Ketten zu schließlich komplex vernetztem Resit dar.

Literatur

1) Ehlers, Joh. F., G. Bratfisch und I. Festl, diese Zeitschrift, 5. Aufsatz.

2) Ehlers, Joh. F., Kolloid-Z. **131**, 137 (1953), 3. Aufsatz: Harzbildung.

3) Ehlers, Joh. F., Kolloid-Z. **131**, 145 (1953), 4. Aufsatz: Härtung.

Aus dem Staatlichen Prüfungsamt für den Straßenbau, Haag

Die theoretische Grundlage der Benetzungsgesetze

Von F. J. Nellensteyn

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 1. April 1953)

Einleitung

Man hat mehrfach versucht, den empirischen Zusammenhang, der zwischen den verschiedenen Oberflächen- und Grenzflächenspannungen besteht, aus den in den Grenzflächen wirkenden Kräften zu erklären. Dies gilt besonders für das Antonowsche Gesetz (Die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten ist gleich der Differenz der beiden Oberflächenspannungen $\sigma_{l_1 l_2} = \sigma_{l_1 g} - \sigma_{l_2 g}$, wenn $\sigma_{l_1 g} > \sigma_{l_2 g}$) (Index l = flüssig, g = gasförmig, s = fest). Obgleich die experimentelle Prüfung dieses Gesetzes im allgemeinen sehr günstige Resultate liefert (1) und, wie Bikerman angibt (2), die Erklärung scheinbar auf der Hand liegt, ist die Ableitung dieses Gesetzes aus den anziehenden Kräften in den Grenzflächen nicht möglich. Auch der Versuch Lomans (3), die von mir angegebene Berechnungsmethode der Oberflächenenergie fest-Gas auf energetischem Wege zu erklären, ist von Saal (4) widerlegt worden.

Es ist schließlich wohl verständlich, daß diese Gesetzmäßigkeiten und auch das früher von mir angegebene allgemeine Benetzungsgesetz (5) nicht in einfacher Weise aus der freien Energie der verschiedenen Oberflächen erklärt werden können: Denkt man sich eine Kugel einer Flüssigkeit (Abb. 1), die sich ausbreitet. Hierbei können, abhängig von der Art der Flüssigkeit und des festen Stoffes, verschiedene Gleichgewichtszustände auftreten. Die freie Energie bestimmt den Randwinkel im Gleichgewichtszustand, aber der Grund, weshalb verschiedene Randwinkel entstehen und die Richtung, in der der Prozeß von Bildung und Verschwinden von Grenzflächen abläuft, ist erstens eine Frage der Entropie des ganzen Systems und zweitens der totalen Oberflächenenergie.

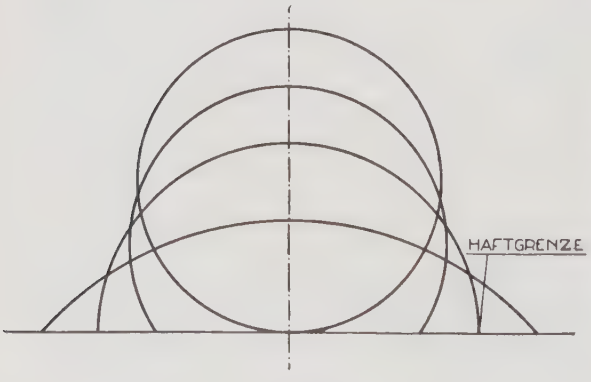


Abb. 1.

Die Bildung einer neuen Oberfläche erfordert nicht nur die freie Energie σ, sondern auch eine Wärme W. $U = \sigma + W$ oder nach Clapeyron $U = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}$. Hierin ist $\frac{d\sigma}{dT}$ = Entropie S.

Die Oberflächenenergie ist im allgemeinen der Oberfläche und dem spezifischen „Wert der Energie" proportional; das gilt für U, σ und W. Nennt man die Änderung der Oberflächen O_{lg}, O_{sl} und O_{sg}, so ist der totale Energieaufwand bei der Ausbreitung einer Flüssigkeit ohne Berücksichtigung der Schwerkraft:

$$O_{lg}U_{lg} + O_{sl}U_{sl} + O_{sg}U_{sg}.$$

Die Gleichheit von Grenzflächenzu- und -abnahme

Bei einer Ausbreitung kann man zwischen der aktiven Phase, der Flüssigkeit, und den passiven, dem festen Stoff und dem Gas, unterscheiden.

Die Grenzflächen sind:

Flüssigkeit	Fester Stoff	Gas
flüssig-Gas flüssig-fest	fest-flüssig fest-Gas	Gas-flüssig Gas-fest

Bei der Ausbreitung der aktiven Phase, der Flüssigkeit, vermehren sich beide Grenzflächen, also flüssig-Gas und flüssig-fest. Die passiven Phasen bleiben an sich unverändert; die Oberfläche der festen Phase wird bei Ausbreitung der Flüssigkeit um O_{sl} vergrößert und um denselben Betrag O_{sg} vermindert. Die Gasoberfläche vergrößert sich um O_{lg} und vermindert sich um den gleichen Betrag O_{gs}, also $O_{lg} = O_{sl} = O_{sg}$.

Hieraus folgt, daß bei der Ausbreitung der Flüssigkeit die Oberflächenvergrößerung

sich gleichmäßig über die Oberflächen flüssig-Gas und flüssig-fest verteilt. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Bestreben der Flüssigkeit, ihre Oberfläche so wenig wie möglich zu ändern. Die Gleichheit der Grenzflächenänderungen O_{lg}, O_{sl} und O_{sg} folgt auch aus folgenden Berechnungen:

a) bei totaler Benetzung (Randwinkel 180°).

Denkt man sich eine dünne Flüssigkeitsschicht in Gleichgewicht auf einer festen Ebene über eine große Oberfläche M-A ausgebreitet (Abb. 2). Fügt man in M eine kleine Menge Flüssigkeit hinzu, wobei ein neues Gleichgewicht in B entsteht, so ist klar, daß alle Grenzflächen mit $2\pi MA \times AB$ zu- oder abnehmen, also $O_{lg} = O_{sl} = O_{sg}$.

b) partielle Benetzung (Randwinkel < 180°).

Abb. 2.

Fügt man zu einer dünnen Schicht einer Flüssigkeit bei M eine kleine Menge hinzu, so tritt eine Ausbreitung von MA bis MB auf. Man kann sich dies als die Ausbreitung eines Kugelsegments mit einem gleichbleibenden flachen Mittelstück vorstellen. Die Ausbreitung des Kugelsegments kann man sich bei gleichem p (Abb. 3) denken als die Differenz zweier Kugelsegmente mit verschiedenem Radius r′ und r. Die Vermehrung der Oberfläche fest-flüssig ist $\pi\,(BM^2 - AM^2 = \pi p\,(2r' - p) - \pi p\,(2r - p) = 2\pi p\,(r' - r)$.

Die Oberfläche flüssig-Gas wird vergrößert um $2\pi pr' - 2\pi pr$, also auch um $2\pi p$ (r′ $-r$).

Eine gleiche Vergrößerung der Oberfläche mit geringer Abnahme des Randwinkels kann bei Ausbreitung durch Erwärmung der Flüssigkeit und der anderen Phasen auftreten.

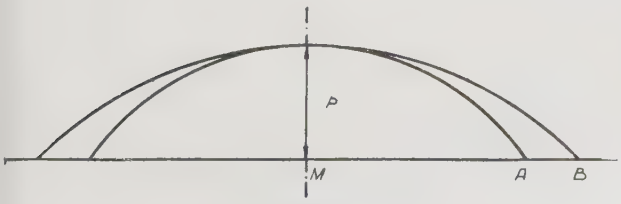


Abb. 3.

Aus dem Vorhergehenden folgt also das Grundgesetz für die Ausbreitung von Flüssigkeiten: Bei der Ausbreitung einer Flüssigkeit auf eine feste Grundlage ändern sich alle Grenzflächen (flüssig-Gas, flüssig-fest und fest-Gas) um denselben Betrag. Nennt man diese Oberflächenänderung O, so ist $O_{lg} = O_{sl} = O_{sg}$.

Die Änderungen der totalen Energie bei der Ausbreitung

Vergleicht man die zwei Gleichgewichtszustände, z. B. in Abb. 2 oder Abb. 3, so sind die Energieänderungen, wenn G die Energieänderung für die Schwerkraft andeutet: $O_{lg} \times U_{lg} + O_{sl} \times U_{sl} + O_{sg} \times U_{sg} + G = 0$.

Bei dünnen Filmen wird bei Zugabe kleiner Mengen der Einfluß der Schwerkraft bei größerer Ausbreitung immer kleiner gegenüber den Änderungen der Oberflächenenergie werden. G ist dann zu vernachlässigen, und weil $O_{lg} = O_{sl} = O_{sg}$, wird die Gleichung $U_{lg} + U_{sl} + U_{sg} = 0$.

Der Zusammenhang zwischen diesem theoretischen Gesetz und dem früher von mir gegebenen empirischen Gesetz $\sigma_{lg} + \sigma_{sl} + \sigma_{sg} = 0$ folgt aus der Clapeyronschen Gleichung $U = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT}$. $\Sigma\,\sigma$ strebt nach einem Minimum, also $d\frac{\Sigma\,\sigma}{dT} = 0$. Weil $\Sigma U = 0$, muß auch $\Sigma\sigma = 0$, also $\sigma_{lg} + \sigma_{sl} + \sigma_{sg} = 0$ sein, wobei σ_{lg}, σ_{sl} und σ_{sg} die freien Oberflächenenergien der gesättigten Phasen bedeuten. Das heißt, einer der σ-Werte ist immer gleich der Summe der beiden anderen.

Die Benetzungszustände

Im Prinzip kann man drei Benetzungszustände unterscheiden, nämlich totale Benetzung, partielle Benetzung und totale Nichtbenetzung oder Abstoßung. Wie schon früher bemerkt wurde (5), stehen diese drei Benetzungszustände in Zusammenhang mit den drei Möglichkeiten aus Gleichung $\sigma_{lg} + \sigma_{sl} + \sigma_{sg} = 0$ (wenn die linke Seite stets positive Werte haben soll):

$$\sigma_{sg} = \sigma_{lg} + \sigma_{sl}$$
$$\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$$
$$\sigma_{sl} = \sigma_{lg} + \sigma_{sg}$$

Die letzte Möglichkeit kommt bei dem System fest-flüssig-Gas nicht vor. Weil die Anziehung der Moleküle des festen Stoffes und der Flüssigkeit von den Gasmolekülen weniger abgeschwächt wird als von den Molekülen der Flüssigkeit bzw. des festen Stoffes, muß σ_{sl} entweder kleiner sein als σ_{sg} oder als σ_{lg}. Dasselbe gilt für das System flüssig (1), flüssig (2), Gas,

$$\sigma_{l_1g} = \sigma_{l_2g} + \sigma_{l_1l_2}$$

oder

$$\sigma_{l_1l_2} = \sigma_{l_1g} - \sigma_{l_2g}.$$

Die zweite Möglichkeit führt zu

$$\sigma_{l_1l_2} = \sigma_{l_2g} - \sigma_{l_1g}.$$

In beiden Fällen bekommt man das bekannte Antonowsche Gesetz.

Gleichung $\sigma_{sg} = \sigma_{lg} + \sigma_{sl}$ ist die Gleichung für die totale Ausbreitung und Benetzung, $\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$ für die partielle Ausbreitung und Benetzung.

Totale Ausbreitung und Benetzung tritt bei den meisten Systemen mit einer organischen Flüssigkeit und einem anorganischen festen Stoff auf. Partielle Benetzung konstatiert man entweder mit einem stumpfen Randwinkel (Wasser-Marmor, Wasser-Asphaltbitumen) oder mit einem scharfen Randwinkel; das bekannteste Beispiel ist Quecksilber-Glas.

Die dritte Möglichkeit besteht wohl bei dem System flüssig (1), flüssig (2), fest, weil man dann für drei Grenzflächenspannungen mit den Möglichkeiten zu tun hat:

$$\sigma_{l_1s} = \sigma_{l_2s} + \sigma_{l_1l_2}$$
$$\sigma_{l_2s} = \sigma_{l_1s} + \sigma_{l_1l_2}$$
$$\sigma_{l_1l_2} = \sigma_{l_1s} + \sigma_{l_2s}$$

Die letzte Gleichung ist die Gleichung der partiellen Benetzung, die anderen entsprechen entweder totaler Benetzung oder totaler Nichtbenetzung. Ein Beispiel der letzten Möglichkeit gibt z. B. das System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser-Glas.

Die Gesetze der Ausbreitung und Benetzung sind im kurzen so zu formulieren:

Bei der Ausbreitung von Flüssigkeiten sind die Grenzflächen, welche entstehen oder verschwinden, gleich groß.

Bei den Systemen flüssig-flüssig-Gas, fest-flüssig-Gas und fest-flüssig-flüssig besteht zwischen den freien Oberflächenenergien der untereinander gesättigten Phasen ein solcher Zusammenhang, daß immer eine dieser Größen gleich der Summe der beiden andern ist.

Die hieraus folgenden 3 Gleichungen geben 3 Ausbreitungs- und Benetzungszustände an, nämlich totale, partielle Benetzung und totale Abstoßung. Bei den Systemen flüssig-flüssig-Gas und fest-flüssig-Gas hat man nur totale oder partielle Ausbreitung und Benetzung; bei dem System flüssig-flüssig-fest gilt auch die dritte Möglichkeit: totale Abstoßung.

Die Haftgrenze

Das klassische Beispiel einer Glas benetzenden, aber nicht daran haftenden Flüssigkeit ist Quecksilber. Die Grenze zwischen Haften und Nichthaften findet man bei dem System fest-flüssig-Gas mit dem Randwinkel 90° (Abb. 1). In diesem Fall ist $\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$ und $\sigma_{sg} = \sigma_{sl}$.

Die Haftgrenze ist also gegeben durch die Gleichung $\sigma_{lg} = 2\,\sigma_{sg}$.

Das Phänomen des Haftens ist für Natur und Technik sehr wichtig.

Nichthaften ($\sigma_{lg} > 2\,\sigma_{sg}$) führt mit sich eine kapillare Niveauerniedrigung und Abstoßung der Flüssigkeit; weil für σ_{Wasser} bei Zimmertemperatur ungefähr 70 ist und für viele organische Stoffe $\sigma < 35$, gibt es viele Wasser abstoßende Stoffe. Das meist bekannte Phänomen, das diese Abstoßung demonstriert, ist das Schwimmvermögen der Schwimmvögel.

Beispiele aus der Praxis findet man u. a. bei Asphaltgestein. Ein mit Schwefelkohlenstoff extrahiertes Asphaltgestein aus Buton (Indonesien) gibt ein feines Pulver, das mit einer sehr dünnen Bitumenhaut überzogen ist. Trotz der feinen Poren in diesem Pulver kann Wasser hierin nicht ohne Überdruck aufsteigen.

Von der wasserabstoßenden Wirkung organischer Imprägnierungsmittel wird, wie bekannt, mehrfach Gebrauch gemacht.

Die Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines festen Stoffes (σ_{sg})

Ist von den 3 σ-Werten bei Systemen fest-flüssig-Gas σ_{sg} gegeben, so ist durch die zwei möglichen Gleichungen $\sigma_{sg} = \sigma_{lg} + \sigma_{sl}$ oder $\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$ im allgemeinen der Ausbreitungs- und Benetzungszustand des Systems bekannt, weil auch σ_{lg} bestimmt werden kann.

Im Gegensatz zu σ_{lg} kann σ_{sg} nur indirekt bestimmt werden, und zwar mittels einer partiell benetzenden Flüssigkeit, wofür

$\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$. Die Niveauerniedrigung in einer Kapillare gibt den Wert $\alpha = \sigma_{sl} - \sigma_{sg}$. Aus beiden Gleichungen kann σ_{sg} berechnet werden.

Für durchsichtige Stoffe wie Glas (6) ist diese Methode anwendbar. Bei gut zu polierendem und leicht zu reinigendem Gestein kann α auch aus dem Randwinkel mit Quecksilber bestimmt werden (7). Auch Wasser ist hierfür bisweilen zu gebrauchen, aber im allgemeinen gibt eine partiell benetzende, haftende Flüssigkeit experimentell größere Schwierigkeiten als eine nichthaftende.

Für feinkörnige Stoffe besteht noch keine einwandfreie Methode zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie. Wohl kann man aus der verschiedenen Aufsteighöhe bei gleichem Porengehalt von Wasser und einer leicht benetzenden Flüssigkeit wie Alkohol wichtige Schlüsse über den hydrophilen oder hydrophoben Charakter eines Gesteins ziehen, was für die Praxis oft von großer Bedeutung ist, besonders für Wasserbauarbeiten mit bituminösen Bindemitteln. Die freie Oberflächenenergie des festen Stoffes läßt sich auch nach dieser Methode berechnen, aber nicht sehr genau.

Die Verdrängungserscheinungen bei Mischungen von Gestein mit organischen Bindemitteln in Berührung mit Wasser

Bei dem Verhalten zweier Flüssigkeiten, Wasser (W) und einer organischen Flüssigkeit (O), kann man verschiedene Fälle unterscheiden. Die für die Praxis wichtigsten Fälle beschränken sich auf die folgenden:

a) $\sigma_{sg} > \sigma_{wg} > \sigma_{og}$.

In diesem Fall ist $\sigma_{so} > \sigma_{sw}$ und $\sigma_{so} > \sigma_{wo}$. σ_{so} als größte der drei Grenzflächenenergien ist dann gleich der Summe der beiden anderen, also $\sigma_{so} = \sigma_{sw} + \sigma_{wo}$. Dies bedeutet totale Abstoßung der Flüssigkeit O durch Wasser. Beispiele: CS_2, CCl_4 mit Wasser und Glas.

b) $\sigma_{wg} > \sigma_{sg} > \sigma_{og}$.

Hieraus kann abgeleitet werden:

$$\sigma_{wo} > \sigma_{ws}$$
$$\sigma_{wo} > \sigma_{os}$$

σ_{wo} als größte der drei Grenzflächenspannungen ist in diesem Fall gleich der Summe von σ_{sw} und σ_{so}. Das bedeutet partielle Ausbreitung und Benetzung.

Beispiele: Viele Kalksteine mit Wasser und Bitumen und Teer.

Es stellt sich heraus, daß bei Gesteinsarten mit niedriger freier Oberflächenenergie die Verdrängung von organischen Flüssigkeiten, wie z. B. der organischen Bindemittel Bitumen und Teer, von Wasser nicht leicht stattfindet, jedenfalls nicht zu einer totalen Verdrängung wie bei den Gesteinsarten von hoher freier Oberflächenenergie führt.

Die letzten, z. B. Glas, sind hydrophil, während die ersten mehr oder weniger hydrophob sind. Nach den Untersuchungen Lomans und Zwikkers sind Marmor, Porphyr hydrophobe Gesteine (8).

Zusammenfassung

Es wurde abgeleitet, daß bei der Ausbreitung von Flüssigkeiten auf einer festen Oberfläche die drei Grenzflächen in gleicher Weise wie die Oberflächen zu- oder abnehmen. Hieraus konnte die theoretische Grundlage des früher gegebenen empirischen Gesetzes über die drei Benetzungszustände abgegeben werden.

Das System: flüssig-fest-Gas kennt nur zwei Benetzungszustände:

a) Totale Benetzung und Ausbreitung, gekennzeichnet durch die Gleichung $\sigma_{sg} = \sigma_{lg} + \sigma_{sl}$.

b) Partielle Benetzung und Ausbreitung, gekennzeichnet durch die Gleichung $\sigma_{lg} = \sigma_{sg} + \sigma_{sl}$.

An der schon bekannten Methode zur Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines festen Stoffes, bzw. zur Bestimmung des hydrophilen oder hydrophoben Charakters eines Gesteins, wurde eine neue hinzugefügt, die zwar nicht so genau wie die anderen, aber für praktische Zwecke wichtig ist.

Auf die Bedeutung der Haftgrenze, gekennzeichnet durch die Gleichung $\sigma_{lg} = 2\sigma_{sg}$ in der Natur und für die Praxis, wurde hingewiesen.

Aus den Benetzungsgesetzen wurden Verdrängungsgesetze für das System fester Stoff-Wasser-organische Flüssigkeit deduziert.

Die Grenze zwischen den hydrophilen Stoffen (von hoher freier Oberflächenenergie) und der mehr oder weniger hydrophoben (von niedriger freier Oberflächenenergie) ist durch die Gleichung $\sigma_{sg} = \sigma_{wg}$ (freie Oberflächenenergie von Wasser ~ 70 *erg/cm²* bei Zimmertemperatur) gegeben.

Literatur

1) Freundlich, H., Kapillarchemie, **1**, 137 (Leipzig) (1930); N. F. Miller, Journ. Phys. Chem. **45**, 1025 (1941).
2) Bikerman, J. J., Surface Chemistry for industrial research, (New York 1947) S. 125.
3) Loman, R. und N. P. Zwikker, Physica **1**, 1181 (1934).
4) Saal, R. N. J., und J. F. T. Blott, Physica **3**, 1099 (1936).
5) Nellensteyn, F. J., Chem. Weekblad, **35**, 283 (1938).
6) Nellensteyn, F. J. und N. M. Roodenburg, Chem. Weekblad, **30**, 189 (1933).
7) Loman, R. und N. P. Zwikker, Physica **1**, 1181 (1934).
8) ibid.

Aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Kohlentechnik Dortmund-Eving

Über die kolloide Dispersion der Tone

Von B. Weblus

(Eingegangen am 6. Mai 1953)

Die Tone stellen ein kolloidchemisches System dar, das sich durch Elektrolytlösungen in vielfacher Weise beeinflussen läßt. So können bekanntlich wäßrige Aufschwemmungen von Ton durch Alkalilaugen im schwach alkalischen Gebiet kolloidal dispergiert (1) und derartige Suspensionen wiederum durch Salze zum Ausflocken gebracht werden. Diese Effekte hängen mit dem Ionenaustausch, d. h. der Dissoziation und dem wechselseitigen Austausch der an das Tonmineral gebundenen Kationen zusammen, der auf Grund der vielfachen technischen Verwendung der Tone, beispielshalber als Rohstoff der keramischen Industrie, zur Herstellung von Permutit-Filtern zur Wasserenthärtung, als Bleicherde usw., Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten geworden ist(2). Die kolloide Tondispersion spielt speziell bei der Reinigung des zur Porzellanfabrikation verwendeten Rohmaterials eine Rolle, bei der der Kaolin dispergiert und dann als Suspension leicht von den nicht dispersionsfähigen gröberen Verunreinigungen wie Quarz, Sand usw. abgetrennt werden kann (3), oder bei der Aufbereitung feinkörniger Erze und Kohlenschlämme (4), bei der es darauf ankommt, im Rahmen von bekannten Aufbereitungsverfahren wie der Flotation oder dem „Convertol"-Verfahren der Gesellschaft für Kohlentechnik (5), den an den Erz- bzw. Kohlenteilchen haftenden Ton zu lösen und abzuschwemmen. Üblicherweise verwendet man hierfür Soda und Wasserglas.

Die kolloide Tondispersion stellt einen Fall der bei Kolloiden allgemeinen Erscheinung der Dispersion bzw. Koagulation durch bestimmte, z. T. ganz individuell wirkende Ionen dar. Die Stabilität der Dispersionen beruht auf der gleichsinnigen elektrischen Aufladung und der damit verbundenen elektrostatischen Abstoßung der Kolloidteilchen, wobei diese Aufladung unmittelbar durch eine Abdissoziation von Ionen oder deren adsorptive Bindung aus der Dispersionsflüssigkeit heraus zustande kommt (6). Über qualitative Feststellungen hinaus stehen einer Erklärung der Kolloiddispersion im allgemeinen aber große Schwierigkeiten entgegen, da die Art und Weise der Bindung der Ionen an die Kolloidteilchen nur schwer zu ermitteln ist. Im Falle des Tons ist der Ionenaustausch an sich bekannt, so daß sich hier die Möglichkeit bietet, die zur Dispersion führenden Vorgänge genauer zu untersuchen. Daher soll im folgenden der Versuch gemacht werden, die Tondispersion direkt aus dem Ionenaustausch abzuleiten, um zu sehen, auf welche speziellen Eigenschaften der geeigneten Elektrolyte die kolloide Lösung des Tons zurückzuführen ist.

Die Tone sind außerordentlich feinkörnig und setzen sich aus blättchen- und lamellenförmigen Kristalliten in der Größenordnung von 10^{-3} mm Durchmesser zusammen, die in fester Konsistenz durch van der Waalssche Kräfte aneinander gebunden sind. Sie zeigen das Aluminiumsilikatgitter der hauptsächlichen chemischen Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\ SiO_2 \cdot 2\ H_2O$, das als Folge negativer Überschußladungen in Kristallfehlstellen zusätzliche positive Kationen enthält. Die an der Oberfläche der Tonteilchen befindlichen Kationen können in wäßriger Suspension in geringem Umfange abdissoziieren. Die Bindungsfestigkeit der austauschfähig gebundenen Kationen nimmt in der Reihenfolge (7)

$$Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, \ldots Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}, Al^{+++}, H^+$$

von den Alkali-Ionen bis zum Wasserstoff-Ion zu, wobei die mengenmäßige Verteilung der Ionen und ihre Gesamtzahl bei den verschiedenen Tonmineralien sehr unterschiedlich sein kann (8).

In Wasser stellt sich zwischen den abdissoziierten und den an den Ton gebundenen Ionen ein Dissoziationsgleichgewicht ein. Durch die Abdissoziation der positiven Kationen erhalten die Tonkristallite eine negative Aufladung. Gibt man nun zu aufgeschlämmtem Ton z. B. Natronlauge, so neutralisieren die hinzugegebenen Hydroxyl-Ionen die abdissoziierten Wasserstoffionen des Tons (9), so daß entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht weitere Wasserstoffionen von den Tonteilchen ab-

dissoziieren können. Die dementsprechende Vergrößerung der negativen Tonladung wird nur z. T. von den Natriumionen der Lauge ausgeglichen, da diese weniger fest an den Ton gebunden werden als die Wasserstoffionen. Die Gesamtladung der Kolloidteilchen wächst also mit dem Laugezusatz zunächst an. Bei weiter steigendem Laugezusatz werden aber schließlich alle dissoziationsfähigen Wasserstoffionen des Tons verbraucht, so daß sich die negative Ladung des Tons nicht mehr erhöhen kann, vielmehr wird nun die Menge der in Lösung befindlichen positiven Natriumionen so groß, daß sie sich in wachsendem Maße mit dem negativen Tonmineral verbinden und dessen Ladung wieder verringern. Mit ansteigendem Laugezusatz durchläuft die negative Aufladung des Tons somit einen Maximalwert.

Im Zustand maximaler Aufladung treten nun zwischen den einzelnen gleichgeladenen Tonpartikeln so starke elektrische Abstoßungskräfte auf, daß sie die van der Waalsschen Haftkräfte überwinden und dispergieren. Der Ton „löst sich auf" und geht in eine kolloide Dispersion über. Die elektrische Aufladung ist im Zustand der maximalen Dispersion durch eine Wanderung der Teilchen im elektrischen Feld (10) unmittelbar nachweisbar.

Die beschriebenen Vorgänge lassen sich mathematisch leicht erfassen, wobei man allerdings zweckmäßigerweise die Aufladung des Tons anstatt als Funktion des Laugezusatzes in Abhängigkeit vom p_H-Wert darstellt. Betrachtet sei das Austauschgleichgewicht zwischen Ton und beispielshalber Natronlauge als Zusatz. Die Berechnung wird dadurch erleichtert, daß nur ein kleiner Prozentsatz der austauschfähig gebundenen Ionen abdissoziiert. Man kann sich dann auf die Anwesenheit der Wasserstoff- und Natriumionen beschränken und die Existenz der übrigen am Ton adsorbierten Kationen zunächst unberücksichtigt lassen.

Die Bindung der Ionen an den Ton kann wie eine Adsorption behandelt werden. Eine in Wasser befindliche Menge Ton besitzt dann eine bestimmte Anzahl Adsorptionsplätze c_1 zur Aufnahme von Wasserstoff- und Natriumionen. In wäßriger Suspension sind davon

(H-Ton) Plätze belegt mit H^+-Ionen,
(Na-Ton) Plätze belegt mit Na^+-Ionen
und $(Ton)^-$ Plätze frei.

Die zu den freien Plätzen gehörenden Ionen sind in die Lösung abdissoziiert. Für die Summe der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze gilt daher

$$(\text{H-Ton}) + (\text{Na-Ton}) + (\text{Ton})^- = c_1 \qquad [1]$$

Der von den Wasserstoffionen besetzte Bruchteil aller Plätze c_1 ist dann

$$\Theta_1 = \frac{(\text{H-Ton})}{c_1},$$

analog ist der von den Natriumionen besetzte Anteil

$$\Theta_2 = \frac{(\text{Na-Ton})}{c_1}.$$

Zwischen den Ionen in der Lösung und den am Ton adsorbierten findet ein ständiger Austausch statt. Das Gleichgewicht stellt sich dynamisch ein und ist erreicht, wenn die Zahl der vom Ton ständig adsorbierten Ionen gleich der Zahl der ständig abdissoziierenden Ionen ist. Die Zahl der in der Zeiteinheit adsorbierten H^+-Ionen n_{H^+} ist proportional der H^+-Konzentration (H^+) der Lösung und der Zahl der zur Verfügung stehenden freien Plätze $(Ton)^-$:

$$n_{H^+} = k_{ad} \cdot (H^+) \cdot (Ton)^-$$

Die Zahl der im gleichen Zeitraum abdissoziierenden H^+-Ionen n'_{H^+} ist nur proportional der Zahl der adsorbierten H^+-Ionen (H-Ton):

$$n'_{H^+} = k_{abdiss.}\ (H\text{-}Ton).$$

Gleichsetzen von n_{H^+} und n'_{H^+} liefert:

$$k_{ad}\,(H^+)\,(Ton)^- = k_{abdiss.}\ (H\text{-}Ton)$$

oder

$$\frac{(H^+)\,(Ton)^-}{(H\text{-}Ton)} = \frac{k_{abdiss.}}{k_{ad}} = K_1 \qquad [2]$$

Analog ergibt sich für das Dissoziationsgleichgewicht der Na^+-Ionen:

$$\frac{(Na^+)\ (Ton)^-}{(Na\text{-}Ton)} = K_2 \qquad [3]$$

K_2 ist um so größer, je leichter das betreffende Kation vom Ton abdissoziieren kann.

Das Gleichgewicht der Neutralisation der abdissoziierten H^+-Ionen des Tons durch die OH-Ionen der Lauge wird durch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

$$(H^+)\,(OH^-) = K_3 = 10^{-14} \qquad [4]$$

bestimmt. Ferner gilt wegen der Gleichheit aller positiven und negativen Ladungen

$$(H^+) + (Na^+) = (Ton)^- + (OH^-). \qquad [5]$$

Aus den 5 Gleichungen [1] bis [5] läßt sich nun durch wechselseitiges Ersetzen der

Parameter die gesuchte allgemeine Beziehung zwischen der Aufladung des Tons $(Ton)^-$ und der Wasserstoffionenkonzentration (H^+) ableiten, aus der sich die wesentlichen Zusammenhänge bereits ergeben. Wie im anschließenden mathematischen Anhang gezeigt wird, stellt sich diese Beziehung in der impliziten Form

$$\frac{K_1 c_1}{(Ton)^-} - \frac{K_1}{K_2}(Ton)^- - \frac{K_1 K_3}{K_2 (H^+)} + \frac{K_1 - K_2}{K_2}(H^+) = K_1 \qquad [6]$$

dar. Durch eine Auswertung ist aus Gl. [6] leicht zu entnehmen, daß die Aufladung des Tons bei einer kontinuierlichen Vergrößerung des p_H-Wertes einen Maximalwert durchläuft. Die zu dieser maximalen Aufladung gehörige Wasserstoffionenkonzentration ist

$$(H^+)_{max.} = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_3}{K_2 - K_1}}, \qquad [7]$$

ein Wert, der lediglich von den beiden Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 abhängt, die die Bindungsfestigkeit der H^+- und Na^+-Ionen charakterisieren. Das Dispersionsmaximum wandert bei Verwendung von Laugekationen mit zunehmendem K_2 in Richtung abnehmender Wasserstoffionenkonzentration. Es liegt im Neutralpunkt $(H^+) = \sqrt{K_3} = 10^{-7}$, wenn $K_2 = 2\,K_1$ ist, und für alle Kationen mit einem größeren Wert für die Dissoziationskonstante K_2 im basischen Gebiet. Im Falle der Natronlauge werden die Na^+-Ionen wesentlich weniger fest an den Ton gebunden als die H^+-Ionen, so daß hier $K_2 > 2\,K_1$ ist und das Dispersionsmaximum ins basische Gebiet fällt.

Entsprechend der eingangs angeführten Austauschreihenfolge der Kationen ist nun dieses Ergebnis nicht nur für das spezielle Beispiel der Natronlauge als Zusatzelektrolyt gültig, sondern auch für alle basischen Verbindungen der dort angegebenen Ionen. Insbesondere ist bei Verwendung der in den nachfolgend beschriebenen Messungen benutzten Laugen der p_H-Wert der maximalen Dispersion basisch, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, und hängt nur von der betreffenden Lauge ab. Bei Laugen mit schwächerer Bindung der Kationen an den Ton, d. h. mit einem größeren Wert für die betreffende Dissoziationskonstante K_2, ist dieser p_H-Wert basischer als bei Laugen mit fester gebundenen Kationen.

Aus Gl. [6] läßt sich durch Einsetzen von Gl. [7] leicht die Größe der maximalen Aufladung des Tons

$$(Ton)^-_{max} = \left(\sqrt{\frac{K_3}{K_1}(K_2 - K_1)} + \frac{K_2}{2}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{K_3}{K_1}(K_2 - K_1)} + \frac{K_2}{2}\right)^2 + K_2 c_1} \qquad [8]$$

ermitteln. Die Ableitung der Gl. [8]

$$\frac{d\,(Ton)^-_{max.}}{d\,K_2} \qquad [9]$$

ist, wie weiter unten gezeigt wird, für $K_2 > 2\,K_1$, d. h. für basische H^+-Konzentrationen, stets positiv. In diesem Bereich vergrößert sich folglich die maximale Aufladung des Tons und damit die Stabilität der Dispersion, ebenso wie der zugehörige p_H-Wert, mit schwächer werdender Bindung des betreffenden Laugekations an den Ton.

Eine weitergehende Rechnung ergibt, daß die übrigen Kationen des Tons, die nicht der zugesetzten Lauge entsprechen und die bisher vernachlässigt wurden, sowie Fremdsalze im Elektrolyten zwar die maximale Aufladung des Tons verringern, den betreffenden Wert von p_{Hmax} aber unverändert lassen. Die Berechnung verläuft analog der angegebenen Form und sei hier nicht weiter ausgeführt.

Zur experimentellen Bestätigung des berechneten Zusammenhanges zwischen dem p_H-Wert der maximalen Dispersion und der betreffenden verwendeten Lauge eignen sich Messungen der Absetzgeschwindigkeit von suspendierten Tonteilchen. Hierzu müssen Gläser mit Tontrüben gleicher Feststoffkonzentration und wachsender Lauge-Konzentration aufgestellt werden. Im gesuchten Zustand der kolloiden Tondispersion ist in dem entsprechenden Glas die Tondispersion stabil, während in den restlichen Gläsern der Ton flockt und zu Boden sinkt.

Die praktischen Messungen wurden im Hinblick auf die Ermittlung der günstigsten Tonauswaschung bei der Steinkohlenschlammaufbereitung anstatt mit reinem Ton mit Kohlenschlämmen gemacht, die bis zu 20 % Ton enthalten. Die chemische Zusammensetzung des Tons ist die folgende:

Glühverlust (Kristallwasser)	14,5 %
SiO_2	42,7 %
Al_2O_3	29,4 %
Fe_2O_3	4,88 %

Na_2O	4,1 %
MgO	2,0 %
CaO	1,28 %

Die Suspension reagierte ohne Zusätze schwach sauer bis neutral.

In den Gläsern (Meßzylindern) wurden 30 g Kohlenschlamm, enthaltend ca. 5 g Ton, in 80 cm³ der betreffenden Lauge durch intensives Schütteln aufgeschwemmt. Die Kohleteilchen sanken nach kurzer Zeit (1 Std.) zu Boden, während der Ton in Suspension blieb.

Die Tabelle 1 zeigt das Ergebnis der Absetzversuche mit Sodalösungen verschiedener Konzentration. Die Spalte 1 gibt die betreffende Konzentration der Lauge an, Spalte 2 den p_H-Wert und Spalte 3 die Trübung der Lösung nach 2 Tagen als unmittelbares Maß für die Stabilität der Tondispersion.

Tabelle 1

Glas Nr.	Konzentration der Sodalösung	p_H(11)	Trübung der Dispersion nach 2 Tagen
1	0,00625 n	8,54	schwach trübe
2	0,01 n	9,45	stärkere Trübung
3	0,0125 n	9,57	starke Suspension
4	0,015 n	9,81	stärkere Trübung
5	0,0188 n	9,98	schwach trübe

Der Ton dispergiert bei einem p_H-Wert von ca. 9,6 und flockt bei anderen p_H-Werten entsprechend der Abweichung von der maximalen Dispersion mehr oder weniger stark aus. Die Tabelle 2 gibt nun bei verschiedenen Laugen die Konzentration und den p_H-Wert jeweils im Dispersionsmaximum wieder.

Tabelle 2

Lauge	Konzentration	p_H
$Ca(OH)_2$	0,0031 n	8,95
KOH	0,0031 n	9,3
K_2CO_3	0,01 n	9,3
NaOH	0,0033 n	9,55
Na_2CO_3	0,0125 n	9,57
Li_2CO_3	0,0125 n	10,07

Die p_H-Werte des Dispersionsmaximums steigen bei Verwendung der Laugen in der Reihenfolge der Lauge-Kationen Ca^{++}, K^+, Na^+, L^+ an. Hydroxyd und Carbonat eines Alkalis zeigen im p_H-Wert keinen meßbaren Unterschied. Ebenso nimmt die Stabilität der Suspension im Dispersionsmaximum in der gleichen Kationen-Reihenfolge der Laugen $Ca(OH)_2$, KOH, NaOH, bzw. K_2CO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3 zu, es wurde jedoch hier im Verhalten von Hydroxyd und Carbonat eines Alkalis insofern ein Unterschied gefunden, als das Carbonat jeweils eine stabilere Tondispersion bildet als das Hydroxyd. Dementsprechend ist die dispergierende Wirkung der Laugen sehr verschieden. Während das Tonkolloid im Dispersionsmaximum bei Verwendung von $Ca(OH)_2$ nach einem Tag ausgeflockt ist, ist es bei Verwendung von Li_2CO_3 noch nach einer Woche stabil.

Die Messungen entsprechen der vorausgesagten Wirkung der Laugen. Mit den Angaben der p_H-Werte der maximalen Dispersion in Tabelle 2 und Gl. [7] lassen sich dann auch die betreffenden Gleichgewichtskonstanten für die Bindung der verschiedenen Kationen an den Ton in einfacher Weise zahlenmäßig leicht bestimmen. Diese Konstanten ergeben sich zunächst als Vielfache der Dissoziationskonstante für die Wasserstoffionen K_1; eine Absolutangabe ist dann nach einer anderweitigen Bestimmung von K_1, beispielshalber mittels einer p_H-Messung einer Tonsuspension, bei der alle austauschfähigen Kationen der Gesamtzahl nach bekannt und durch Wasserstoffionen ersetzt sind, möglich.

In Tabelle 3 sind die auf K_1 bezogenen Dissoziationskonstanten angegeben.

Tabelle 3

	Ca^{++}	K^+	Na^+	Li^+
$K_2 =$	$8{,}7 \cdot 10^3 \cdot K_1$	$4 \cdot 10^4 \cdot K_1$	$1{,}25 \cdot 10^5 \cdot K_1$	$1{,}38 \cdot 10^6 \cdot K_1$

Aus der Tatsache, daß das Kalzium-Ion von den aufgezählten Ionen am festesten an den Ton gebunden ist, erklärt sich sofort die bessere Wirkung des Alkalicarbonats gegenüber dem entsprechenden Hydroxyd auf die Stabilität der Tondispersion. Sie kommt dadurch zustande, daß durch das Carbonat die für die Aufladung des Tons ungünstigeren und durch den Ton stets mit in die Lösung eingebrachten Kalziumionen durch Bildung von unlöslichem Kalziumcarbonat ausgefällt werden. Eine ähnlich günstige Wirkung wie Alkalicarbonate haben daher auch z. B. Alkalisilikate und -phosphate.

Die bisherige Betrachtungsweise gibt noch kein vollständiges Bild über die zur kolloiden Dispersion bzw. Koagulation des Tons führenden physikalisch-chemischen Vorgänge. Es wurde nämlich bei der bisherigen Darstellung so getan, als ob für die Stabilität des Kolloids nur die Eigenladung der Kolloidteilchen maßgebend ist. Diese Darstellung ist nun insofern nicht vollständig, als sich um die geladenen Solteilchen herum eine Ionenhülle entgegengesetzter Ladung ausbildet, analog der Debye-Hückelschen Ionenwolke um einzelne Ionen. Die gesamte, nach außen hin wirksame Ladung der Teilchen besteht daher nicht aus der Eigenladung allein, sondern aus der Eigenladung vermindert um die elektrische Ladung der Ionenwolke (12).

Die Ladung dieser Ionenwolke nimmt mit wachsender Elektrolytkonzentration zu. Von einem bestimmten Schwellenwert der Konzentration ab wird daher die wirk-

same Ladung der Teilchen so klein, daß das Kolloid seine Stabilität verliert und ausflockt und koaguliert.

Für die Ausflockung spielt nach der Schulze-Hardyschen Regel nur die Konzentration und die Wertigkeit der entgegengesetzt zu dem Kolloidteilchen geladenen Ionen, im Falle des Tons der Kationen, eine Rolle (13). Es ist nun nicht von der Hand zu weisen, daß dieser Aussalzeffekt bei den höheren Elektrolytkonzentrationen nach Überschreiten des Dispersionsmaximums mitspielt. Der Einfluß auf das Dispersionsmaximum des Tons selbst erscheint, zumindest bei den einwertigen Verbindungen des Lithiums, Natriums und Kaliums, aber gering, da z. B. beim Vergleich zwischen NaOH und Na_2CO_3 als Zusatz in beiden Fällen das Dispersionsmaximum beim gleichen p_H-Wert, bei Verwendung von Soda aber bei einer 4fachen Na^+-Konzentration liegt und stabiler ist als bei Natronlauge. Bei den Ionen aber, die fester als das Ca^{++} an den Ton gebunden werden, wie z. B. Al^{+++}, dürfte der Aussalzeffekt bereits so überwiegen, daß man nicht mehr von einer Dispersion des Tons sprechen kann. Diese Ionen eignen sich dann bei Zusatz in Form löslicher Salze vorzüglich zur Ausflockung von Tondispersionen. Das Calzium nimmt dabei eine gewisse Mittelstellung ein. Bei kleinen Konzentrationen wirkt $Ca(OH)_2$ noch schwach dispergierend, während die gleiche Verbindung bei höheren Konzentrationen stark ausflockt, wovon in der Praxis vielfach Gebrauch gemacht wird.

Mathematischer Anhang

Die Berechnung von Gl. [6] gestaltet sich im einzelnen folgendermaßen:

Aus Gl. [3]

$$\frac{(Na^+)\ (Ton)^-}{(Na\text{-}Ton)} = K_2$$

ergibt sich mit Benutzung von Gl. [5] $(Na^+) = (Ton)^- + (OH^-) - (H^+)$

$$(Ton)^- + (OH^-) - (H^+) = \frac{K_2 (Na\text{-}Ton)}{(Ton)^-} \qquad [10]$$

Durch Einsetzen von Gl. [1]: $(Na\text{-}Ton) = c_1 - (Ton)^- - (H\text{-}Ton)$ in [10] erhält man dann

$$(Ton)^- + (OH)^- - (H^+) = K_2 \left(\frac{c_1}{(Ton)^-} - 1 - \frac{(H\text{-}Ton)}{(Ton)^-} \right)$$

Hinzunahme von Gl. [2] und [4] liefert

$$(Ton)^- + \frac{K_3}{(H^+)} - (H^+) = K_2 \left(\frac{c_1}{(Ton)^-} - 1 - \frac{(H^+)}{K_1} \right)$$

Aus diesem Ausdruck ergibt sich nun durch Umformung Gl. [6]:

$$F\left((Ton)^-, (H^+)\right) = \frac{K_1 c_1}{(Ton)^-} - \frac{K_1}{K_2}(Ton)^- - \frac{K_1 K_3}{K_2 (H^+)} + \left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)(H^+) = K_1.$$

Im Punkte der maximalen Aufladung gilt allgemein

$$\frac{d\ (Ton)^-}{d\ (H^+)} = O$$

und unter Benutzung der impliziten Funktion $F((Ton)^-, (H^+))$

$$\frac{d\ (Ton)^-}{d\ (H^+)} = - \frac{\frac{\partial F}{\partial\ (H^+)}}{\frac{\partial F}{\partial\ (Ton)^-}} = O.$$

Im Maximum gilt

$$\frac{\partial F}{\partial\ (H^+)} = O \qquad \text{und} \qquad \frac{\partial F}{\partial\ (Ton)^-} \neq O.$$

Mit Gl. [6] berechnet sich

$$\frac{\partial F}{\partial\ (H^+)} = \frac{K_1 K_3}{K_2 (H^+)^2} + \frac{K_1}{K_2} - 1 = O$$

oder

$$(H^+)\,|_{\max} = \sqrt{\frac{K_1 K_3}{K_2 - K_1}}.$$

Wie man sich leicht überzeugt, ist $\frac{\partial F}{\partial\ (Ton)^-}$ im ganzen Bereich, also auch im Punkte der maximalen Dispersion, $\neq 0$.

Die Beurteilung, ob Gl. [9] größer oder kleiner ist als 0, gestaltet sich zweckmäßigerweise folgendermaßen:

Zunächst erhält man durch Differentiation von Gl. [8]

Formel [8], siehe unten,

indem für $\sqrt{\frac{K_3}{K_1}}$ abkürzend a gesetzt wird:

Formel [9], siehe Seite 21.

Unter der Annahme, Gl. [9] sei > 0, gilt

Formel [□], siehe Seite 21

oder

Formel [○], siehe Seite 21

Durch Quadrieren und Kürzen läßt sich dieser Ausdruck vereinfachen zu

$$a\,(a + \sqrt{K_2 - K_1})\left(1 - \frac{K_1}{K_2 - K_1}\right) + c_1 > 0.$$

Diese Beziehung ist exakt erfüllt für $K_2 > 2\,K_1$. Für kleinere K_2-Werte hängt ihre Gültigkeit von der zahlenmäßigen Größe von c_1 ab.

$$(Ton)^-_{\max} = -\left(\sqrt{\frac{K_3}{K_1}(K_2 - K_1)} + \frac{K_2}{2}\right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{K_3}{K_1}(K_2 - K_1)} + \frac{K_2}{2}\right)^2 + K_2 c_1}, \qquad [8]$$

$$\frac{d\,(Ton)^{-}_{max}}{d\,K_2} = -\left(\frac{a}{2\sqrt{K_2 - K_1}} + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{2\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)\left(\frac{a}{2\sqrt{K_2 - K_1}} + \frac{1}{2}\right) + c_1}{\sqrt{\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)^2 + K_2 c_1}}. \qquad [9]$$

$$\frac{\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)\left(\frac{a}{\sqrt{K_2 - K_1}} + 1\right) + c_1}{\sqrt{\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)^2 + K_2 c_1}} > \frac{a}{\sqrt{K_2 - K_1}} + 1 \qquad [\square]$$

$$\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)\left(\frac{a}{\sqrt{K_2 - K_1}} + 1\right) + c_1 > \left(\frac{a}{\sqrt{K_2 - K_1}} + 1\right)\sqrt{\left(a\sqrt{K_2 - K_1} + \frac{K_2}{2}\right)^2 + K_2 c_1} \qquad [\bigcirc]$$

Zusammenfassung

Die kolloide Tondispersion in Wasser wird durch einen Mechanismus verursacht, der sich direkt aus dem bekannten Ionenaustausch des Tons ableiten läßt und der auf der Neutralisation der austauschfähigen Wasserstoffionen des Tons durch hinzugesetzte basische Reagenzien beruht. Sie wird bevorzugt durch Alkalilaugen hervorgerufen, deren Kationen schwach an den Ton gebunden werden, und insbesondere durch solche, deren Anionen mit Erdalkali-Ionen wie Ca^{++} unlösliche Verbindungen bilden.

Literatur

1) Jeppesen, A., Kolloid-Z. **45**, 156 (1928). — F. Foerster, Kolloid-Z. **52**, 160 (1930).

2) Ein zusammenfassender Bericht über den mineralogischen Aufbau der Tone und den Kationenaustausch findet sich bei K. Jasmund „Die silikatischen Tonminerale" (Weinheim 1951).

3) Ullmann, 2. Auflage, Bd. **10**, 60.

4) Petersen, W., Kolloid-Z. **52**, 174 (1930), Glückauf **1931**, 1445.

5) Müschenborn, W., Glückauf **1952**, 340-42.

6) Siehe z. B. A. Eucken, Lehrb. der chem. Physik II 2, 1344.

7) Hauser, E. A., Colloidal Phenomena (New York 1939); s. auch bei K. Jasmund.

8) Die Zahl der dissoziationsfähigen Kationen mit Einschluß der H^+-Ionen wird in der Tonchemie als T-Wert des Ionenaustausches bezeichnet. Der Wert ist für die verschiedenen Tonminerale charakteristisch und schwankt in weiten Grenzen von 10 bis zu 150 m Äquiv./100 g Ton.

9) Johnson, A. L. und F. H. Norton, J. Amer. Ceram. Soc. **24**, 189—203 (1941).

10) Reifenberg, A., Kolloid-Z. **53**, 162 (1930).

11) Der p_H-Wert wurde potentiometrisch mit einer hochohmigen Glaselektrode gemessen.

12) Siehe z. B. bei E. J. W. Verwey und J. Th. G. Oberbeck „Theorie of the Stability of Lyophobic Colloids".

13) Die bekannte Flockungswirkung von $Ca(OH)_2$ bei größeren Zusätzen, als sie der Dispersion entsprechen, und von Al^{+++}-Salzen beruht neben der stärkeren Herabsetzung der Eigenladung der Tonteilchen entsprechend der Kationen-Austauschreihenfolge auch auf der stärkeren Ausbildung der Ionenhülle.

Aus dem Indian Institute of Sugar Technology, Kanpur, Indien

Der Einfluß einiger schwerlöslicher organischer Substanzen auf die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode*)

Von S. L. Gupta

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1953)

Einleitung

Experimente von Gouy (1, 2) bewiesen erstmals, daß sich Adsorptionsschichten oberflächenaktiver Stoffe an der Grenzfläche Hg/H_2O ausbilden. Die organischen Stoffe werden von der Grenzfläche adsorbiert, wenn man das Potential der Quecksilberelektrode stark positiv oder negativ macht (Frumkin und Proskurnin (3)). So zeigen die Kapazitäts-Potential-Kurven in einer mit Octylalkohol gesättigten Natriumsulfatlösung zwei Maxima mit einem ausgeprägten Minimum. Grahame bestätigte diese durch genauere Untersuchungen. Wie Arbeiten in diesem Laboratorium (4) und später, aber unabhängig davon, Arbeiten von Breyer und Hacobian (5) zeigten, eignet sich besonders die Untersuchungsmethode nach Breyer und Gutmann (in der in unserem Laboratorium abgewandelten Weise) zur Untersuchung des Phänomens. Z. B. liegen über das Verhalten von Brom-Kresolpurpur in der Grenzfläche Hg/H_2O interessante Ergebnisse vor (6, 7). Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über das Verhalten einiger schwerlöslicher organischer Stoffe in alkalischem und sauerem Medium.

*) Übersetzt von Dipl.-Chem. O. Broens-Marburg.

Experimentelles

Es wurde die früher (4, 6, 8, 9) beschriebene Anordnung verwandt, in der der Gleichspannung einer Hg-Tropfelektrode $\pm$ 45 mV Wechselstrom von 50 Hz überlagert wurden und in der die Wechselstromkomponente des entstehenden pulsierenden Gleichstroms ge-

messen wurde. Da die kapazitive Impedanz der Quecksilbertropfelektrode wesentlich größer als der übrige Widerstand ist, stellt der Wechselstrom ein Maß für die Kapazität der Quecksilbertropfelektrode dar. Die Konstanten der Quecksilbertropfelektrode sind:

m = 0,004375 g/sec,
t = 0,7 sec pro Tropfen in einer 0,1 n KCl-Lösung bei offenem Stromkreis.

Als indifferenter Elektrolyt wurde 0,1 n KCl-Lösung verwandt, die konstant mit HgCl in Gegenwart von Quecksilber gesättigt war. Die Messungen wurden immer mit dem indifferenten Elektrolyten ausgeführt, und der Einfluß der organischen Substanzen wurde als prozentualer, positiver oder negativer Anstieg des Wechselstromes ausgedrückt. Dadurch wird praktisch der prozentuale Zuwachs der mittleren differentiellen Kapazität wiedergegeben. Die Quecksilbertropfelektrode war während aller Messungen Kathode.

Benzol, Toluol, Äther und Kampfer besaßen C.-P.-Qualität, dagegen der Amylalkohol handelsübliche. Es wurden gesättigte Lösungen dieser Substanzen im indifferenten Elektrolyten untersucht. Abb. 1 bis 5 geben die Ergebnisse wieder.

Diskussion

Maximale Adsorption der organischen Substanzen tritt also meistens in der Nähe

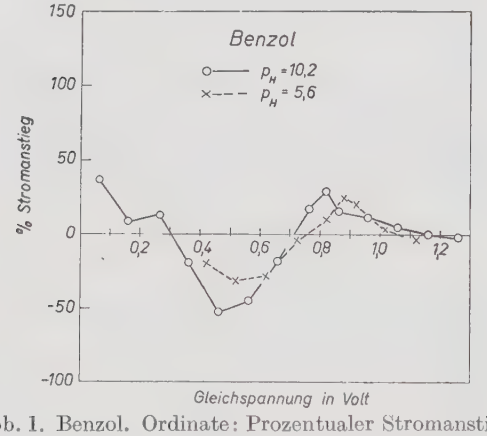


Abb. 1. Benzol. Ordinate: Prozentualer Stromanstieg; Abszisse: Gleichstrompotential in Volt.

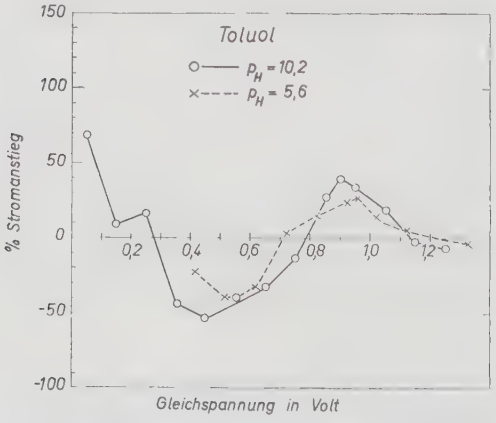


Abb. 2. Toluol. Ordinate: Prozentualer Stromanstieg; Abszisse: Gleichstrompotential in Volt.

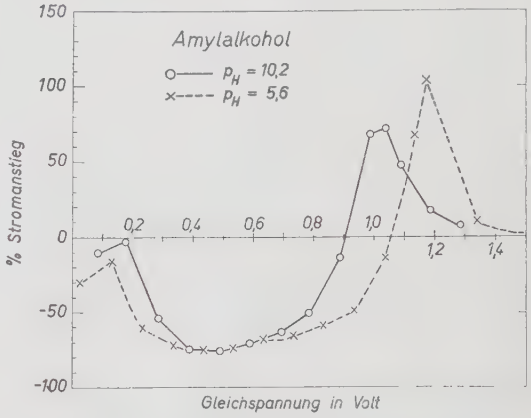


Abb. 3. Amylalkohol. Ordinate: Prozentualer Stromanstieg; Abszisse: Gleichstrompotential in Volt.

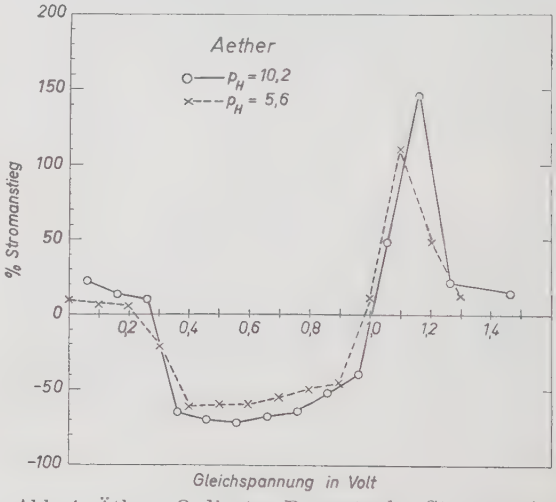


Abb. 4. Äther. Ordinate: Prozentualer Stromanstieg; Abszisse: Gleichstrompotential in Volt.

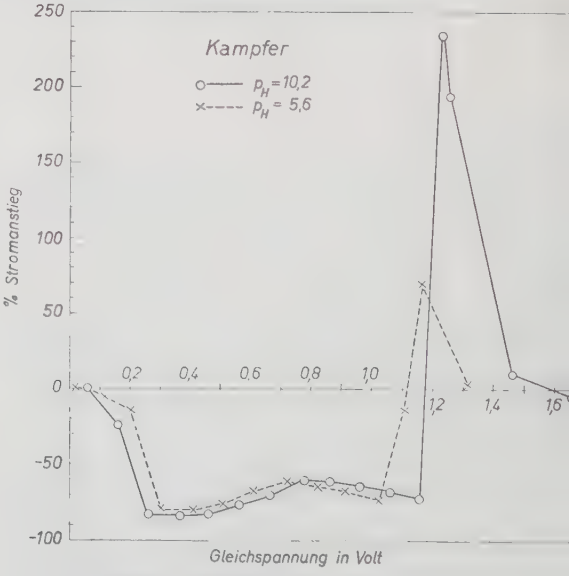


Abb. 5. Kampfer. Ordinate: Prozentualer Stromanstieg; Abszisse: Gleichstrompotential in Volt.

von 0,45 bis 0,55 V auf. Sie ist aber verschieden stark. Beim Kampfer speziell tritt die minimale Kapazität im Bereich von 0,25 bis 0,45 V auf. Im allgemeinen würde man maximale Adsorption beim elektrokapillaren Nullpunkt erwarten, da dann die konkurrierende Adsorption der Lösungsmitteldipole ein Minimum erreicht. Die beobachteten Potentialdifferenzen entsprechen 1. einer durch den Zusatz organischer Stoffe hervorgerufenen möglichen Verschiebung des elektrokapillaren Nullpunktes und 2. dem Einfluß polarer Gruppen der organischen Stoffe, die vorzugsweise dies- oder jenseits des elektrokapillaren Nullpunktes adsorbiert werden.

Weitere Untersuchungen müssen die der maximalen Adsorption entsprechende Potentialverschiebung erklären. In alkalischer Lösung ist das Kapazitätsminimum tiefer als in saurer.

Interessant ist, daß auch unpolare Stoffe (Benzol und Toluol) in der Grenzfläche Hg/H_2O beträchtlich adsorbiert werden. Ferner kann man einige interessante Charakteristika an den Desorptionsmaxima (von Breyer und Hacobian „tensametrische Maxima" genannt) feststellen: Im Vergleich zu den anderen untersuchten organischen Flüssigkeiten sind die Maxima bei Amylalkohol, Äther und Kampfer höher und steiler, während gleichzeitig das Minimum sich über einen ziemlich breiten Gleichspannungsbereich hinzieht. Die Desorption scheint dagegen beim Benzol und Toluol schon zu beginnen, wenn die Spannung nur geringfügig von dem der maximalen Adsorption zugehörigen Wert abweicht, wahrscheinlich, weil Benzol und Toluol keine polaren Gruppen besitzen. Letzteres ist wahrscheinlich auch einer der für die niedrigen Maxima verantwortlichen Faktoren. Kampfer, der mehrere polare Gruppen besitzt, zeigt ein sehr hohes Maximum. Die durch Adsorption verursachte Kapazitätsabnahme schwankt bei Variation des p_H, wie ja auch die Löslichkeit und Adsorbierbarkeit oberflächenaktiver Stoffe durch den p_H-Wert beeinflußt wird. Stärkere Ad- und Desorption treten i. a. bei niedrigerem p_H-Wert für stärkere negative Potentiale auf. Interessanterweise stellt man fest, daß auch der elektrokapillare Nullpunkt bei niedrigerem p_H zu negativerem Potential verschoben wird, wie wir durch Beobachten der Zeit pro Tropfen bei unseren Experimenten feststellten. Trotzdem sollte man im Auge behalten, daß anomale Verschiebungen der Kurven allein aus der durch die Adsorption kapillaraktiver Stoffe verursachten Verschiebung des elektrokapillaren Nullpunktes erwartet werden können. Dadurch kann das abweichende Verhalten von Äther und Kampfer erklärt werden, bei denen die Kurvenverschiebungen gegensinnig zum p_H erfolgen. Die quantitative Deutung der Ergebnisse würde weitere Untersuchungen erfordern.

Der Autor dankt Herrn Prof. K. S. G. Doss, D. Sc., F. R. I. C., F. Inst. P., F. A. Sc., Institut für Zuckertechnologie in Kanpur, für wertvolle Führung und Diskussion. Ebenso dankt er Herrn Prof. I. M. Saha, M. Sc. Direktor des Instituts für Zuckertechnologie in Kanpur, für sein freundliches Interesse und dem Uttar Pradesh Scientific Research Comittee für eine Unterstützung, die diese Arbeit ermöglichte.

Zusammenfassung

Es wurden die durch oberflächenaktive Stoffe bei verschiedenen Kathodenpotentialen an der Quecksilbertropfelektrode hervorgerufenen Veränderungen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß selbst unpolare Stoffe wie Benzol und Toluol an der Grenzschicht Hg/H_2O beträchtlich adsorbiert werden. Die Kurven werden durch p_H-Änderungen verschoben, und zwar hauptsächlich durch die Verschiebung des elektrokapillaren Nullpunktes infolge der p_H-Änderung. Ferner werden die Kurven durch den Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf den elektrokapillaren Nullpunkt verändert.

Summary

The changes in dropping mercury electrode capacity brought about by surface active substances at different cathodic potentials has been studied. The results show that even non-polar substances like benzene and toluene are considerably adsorbed at the mercury-aqueous interface. The curves are shifted by the change of p_H mainly on account of the shift of the electrocapillary zero brought about by the change of p_H. The curves are also affected by the effect of the capillary-active substances on the electro-capillary zero.

Literatur

1) Gouy, G., Ann. Chim. Phys. [8] **8**, 291 (1906).
2) Gouy, G., ibid. [8] **9**, 75, (1906).
3) Porskurnin A. und A. Frumkin, Trans. Faraday Soc. **31**, 110 (1935).
4) Doss und Kalyansundaram, Proc. Indian Acad. Sci. **35**, No. 1, 27 Sec. A (1952).
5) Breyer B. und S. Hacobian, Austr. J. Scientific Research Series A Phys. Sci. **4**, No. 4, 595 (1951).
6) Doss und Gupta, Proc. Indian Acad. Sci. **36**, 6, sec. A (1952), S. 493.
7) Gupta, S. L., J. Scien. Ind. Res. **12 B**, No. 3, 84 (1935).
8) Doss und Kalyansundaram, Proc. Indian Acad. Sci. **33**, No. 5, Sec. A 298 (1951).
9) Doss, Gupta und Rao, 21st. Proceedings, Part I of the Sugar Technologists' Association of India, S. 40.

From the Department of Coal Gas and Fuel Industries, University of Leeds, England

A Physico-Chemical Study of the Action of Lime on Coal-Tars

By A. K. Sarkar

With 10 illustrations

(Eingegangen am 19. Mai 1953)

Hodsman and Clark (1) found that certain tars, especially those produced by the carbonisation of coal in vertical retorts, when treated with lime (whether hydrated or not) in the presence of free water, developed components insoluble in benzene. The tar itself when so treated acquired a greatly increased viscosity which did not appear to be due to a simple "filler action", i. e. physical admixture, but rather to the formation of compounds, so dispersed in the mass as to produce an internal structure. The process of treating tar with lime and thus increasing its viscosity has become known as the "Hodsman Process" and forms the subject of a number of patent specifications (2). The process was applied to the production of binders for (a) the preparation of road surfacing materials (3), and (b) the manufacture of briquettes from certain types of Indian coals (4). Later the technique was applied to the production of briquettes from British coals using a producer gas tar as a binding agent (5). Accurate measurements of the change in viscosity induced by lime treatment of producer gas tars have been obtained (6) (Fig. 1) — and the results show that in general such tars are more susceptible to the Hodsman Process than the other types of tars.

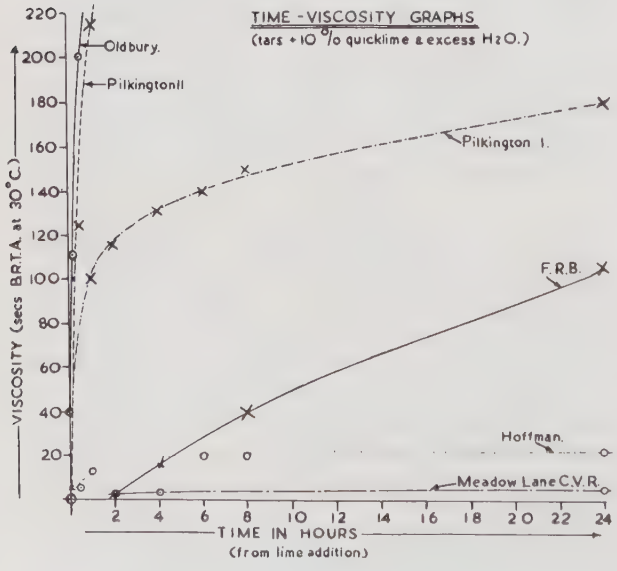


Fig. 1. Dependence of viscosity from the time for different samples of tar

Despite the potential commercial value of the "Hodsman Process" in the manufacture of binders for coal slurry, coke breeze and road aggregates very little is known about the mechanism of the reaction between lime and tar, and in the present work an attempt has been made to explain this by studying certain physical changes which accompany the addition of lime to tar.

The present knowledge concerning the nature of the reaction of lime on tar may be summarised as follows: —

When finely divided lime is added to tar in the presence of free water, a great increase in viscosity occurs, and the proportion of material insoluble in benzene also increases. The latter finding was taken by Hodsman and Clark to be a clear indication of chemical reaction between the lime, the tar acids and some tar hydrocarbons, probably the reactive unsaturated compounds. A. S. C. Lawrence (1) suggested that the action of lime in the Hodsman Process is mainly due to the removal of phenolic bodies which are peptising the pitch.

The details of the actual method of treating tar with lime are as follows: —

Tar is mixed with water, 10% on the weight of tar and heated to about 40° C. Finely divided lime, also 10% by weight on the tar, is then added and the temperature maintained at 40° C. for 10 minutes during which time the mass is stirred continuously. Stirring is then stopped and the mass allowed to cool. Tars (especially the vertical retort and producer gas tars) thus treated show excellent binding properties.

Nellensteyn (7) considers that a "micron count", i. e. a determination of the number of visible particles per cu. mm. of tar assists in the classification of tars and may be used as a measure of binding power. There has been considerable discussion as to the significance of this test, with the result that it is now included in the specifications of some countries. Since treatment with lime considerably increased the binding power of tars (1) it would be expected that in the case of a tar reactive to lime there would be a marked increase in the micron number on such treatment. The high temperature tars, i.e. horizontal retort and coke oven tars, are not very reactive to lime; the former types have also a larger micron number. In a previous communication from this laboratory (8) it has been suggested from an electron-microscopic study of the tar micelles that coal tar is colloidal in nature and has a large number of colloidal particles. In the case of high temperature tars, especially the horizontal retort and coke oven tars, the micelles are in the form of agglomerates, i. e. each micelle consists of an agglomerate of a large number of smaller particles and in the case of vertical retort or

producer gas tars the micelles are smaller and more dispersed. In other words it was suggested that the agglomerates are responsible for the binding power of a tar and the greater the number of agglomerates or larger the micelles or microns in a tar the better is its binding power. If this assumption is correct, since the action of lime on vertical retort and producer gas tars is to improve their binding properties a larger number of larger micelles should be produced in these tars by the treatment. With this end in view the producer gas and vertical retort tars and the tars obtained by their treatment with lime were first examined microscopically and electron-microscopically, the results of which are stated below.

Before a sample of tar can be examined by means of a microscope it has to be dispersed in a solvent. As explained in the communication referred to before (8) the most suitable solvent for this purpose was found to be nitrobenzene. Normal filtration of the resulting solution eliminated coarse particles and the filtrate contains the microns and ultramicrons. Any ordinary condenser then renders the microns visible and they may be counted with a haemocytometer giving useful data for evaluating the binding power of a tar.

287 mg. of the tar under test were dissolved in 26 cc. of nitrobenzene in a test tube and the solution allowed to stand for half an hour. The test tube was then gently shaken and a 5 cc. portion of the suspension was further diluted with 20 cc. of nitrobenzene. A few drops of the latter were placed in a Bürker Haemocytometer (squares 1/400 cm^2. depth of the cell 0.1 mm.) and the microns counted using a magnification of 400, an average of several squares being taken to obtain the required result. The average number of microns multiplied by 5 then gave the "Micron Number" in millions. A similar count was also conducted using the filtrate of the above suspension obtained by filtering it through a Whatman No. 5 filter paper.

Table 1

Sample	Micron Number in millions
Liverpool Vertical Retort Tar	
a) Suspension	27
b) Filtrate	6
Lime-treated Liverpool Vertical Retort Tar	
a) Suspension	—
b) Filtrate	10.5

Producer gas tars contain very few microns and consequently their micron counts have little significance. However, vertical retort tars, which are very similar to the producer gas tars in their reaction to lime contain a few more microns and hence a micron count was performed on the Liverpool vertical retort tar, with the results given above.

There was a real increase in the micron number of the lime-treated tar in both the filtered and unfiltered states, in the latter condition the increase was so great that a micron count was impossible whilst in the filtered state the increase in the micron number was only small.

The lime treated tar, unlike normal tars, does not give a clear dispersion, there being coarser particles and agglomerates suspended in the nitrobenzene medium. As a matter of interest, at this stage it was decided to observe under the microscope the nature of the residue which is obtained when a lime treated tar dispersed in nitrobenzene is filtered through a Whatman No. 5 filter paper. For this purpose the residue itself was suspended in nitrobenzene, and photomicrographs were taken; a typical example can be seen in Fig. 2. The photomicrographs revealed very little however, and it was therefore decided to examine the residue by means of an ultramicroscope primarily to see whether any colloidal particles existed in suspension. In this connection, it is known that colloidal particles are not present in the suspension of such residue from normal tars.

The result of the observation is shown in the photomicrograph of Fig. 3 which clearly proves the existence of particles in Brownian movement.

In order to discover whether the addition of lime to tar also had any flocculating effect on the colloidal particles observed earlier under the ultramicroscope, the same slide was covered with a slip and left for 24 hrs. before being re-examined under the microscope. This time it was examined by an ordinary microscope at a magnification

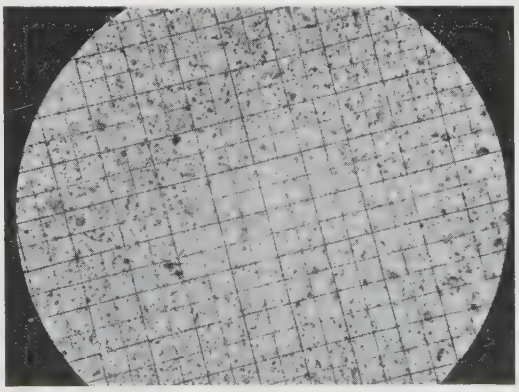


Fig. 2. Dispersion of the nitrobenzene insolubles of the lime-treated vertical retort tar in nitrobenzene x 400

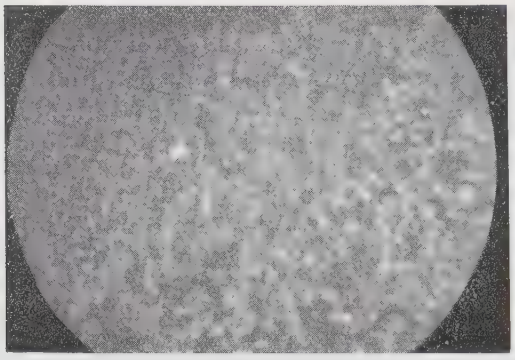


Fig. 3. Nitrobenzene insolubles of the lime-treated vertical retort tar dispersed in nitrobenzene as seen through ultramicroscope x 400

of 400. The result is shown in Fig. 4. The photomicrograph clearly shows how coagulation of the particles of tar takes place on addition of lime.

The microscopic and ultramicroscopic investigations show that producer gas tars and vertical retort tars, both reactive to lime, contain very few colloidal particles which could be seen through the microscope. These tars, however, on treatment with lime develop agglomerates most of which are quite coarse and can be retained by an ordinary Whatman No. 5 filter paper on filtration. In a previous communication from this laboratory (8) an electron-microscopic study of the vertical retort and producer gas tars revealed a larger number of small colloidal particles than other high temperature tars. A similar study was therefore made of the lime-treated tar and the particles were found in a chain-like structure (Figs. 5 and 6) and the results confirmed the earlier microscopic observations. The results will be discussed in detail later. The electron micrographs were taken with a "Philips" instrument at 100 kv. with a supporting film of silica.

Since Lawrence (1) suggested that the action of lime in the "Hodsman Process" is mainly due to the removal of phenolic bodies which are peptising the pitch, the possibilities that lime treatment might produce differences in the distillation characteristics of a tar was next explored. The following table summarises the results:—

Table 2

	Lime-treated Vertical Retort Tar	Untreated Vertical Retort Tar
Tar Oils	% by wt. on dry tar.	
—170° C.	5.6	4.4
170° C.—230° C.	6.6	6.9
230° C.—270° C.	10.3	13.8
270° C.—300° C.	13.8	8.3
300° C.—340° C.	13.8	14.6
Total Oil	50.1	48.0
Pitch	58.7	52.0
	(includes lime (Coke) 10% by wt. on tar)	
	Sp. gravity of distillates	
—170° C.	0.9100	0.9130
170° C.—230° C.	0.9220	0.9220
230° C.—270° C.	0.9542	0.9855
270° C.—300° C.	0.9824	1.0033
300° C.—340° C.	1.0264	1.0115
Tar Acids		
Up to 230° C. % by volume of the fraction	22.98	23.0
230° C—340° C. % by volume of the fraction	14.1	27.5

The distillation in case of lime-treated tar was stopped at 320° C. as no more oil came over. The residue included lime (10 % by weight on the tar) which had been added

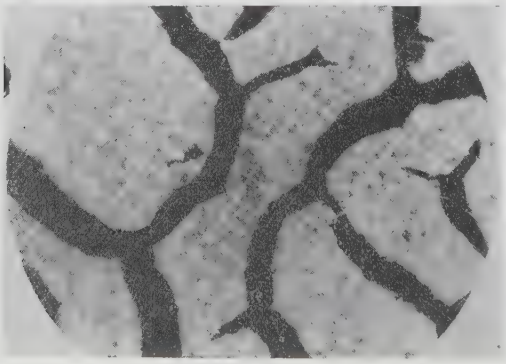


Fig. 4. Coagulation of colloidal particles of tar under the influence of lime

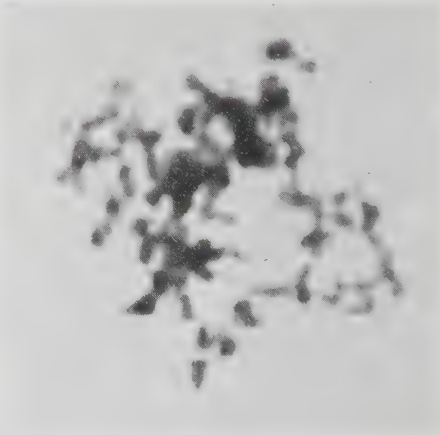


Fig. 5. Lime-treated vertical retort tar x 30.000

Fig. 6. Vertical retort tar x 10.000

to the tar 24 hrs. before starting the distillation. The residue in this case was not pitch but was solid and brittle and had a porous structure (Figs. 7 and 8). On comparison with an ordinary piece of coke it was found to be very much more porous.

Next the X-ray diffraction patterns exhibited by the pitch obtained from the vertical retort tar and that of the solid residue obtained on distillation of the lime-treated vertical retort were compared (Figs. 9 and 10). The table below gives the spacings in both cases.

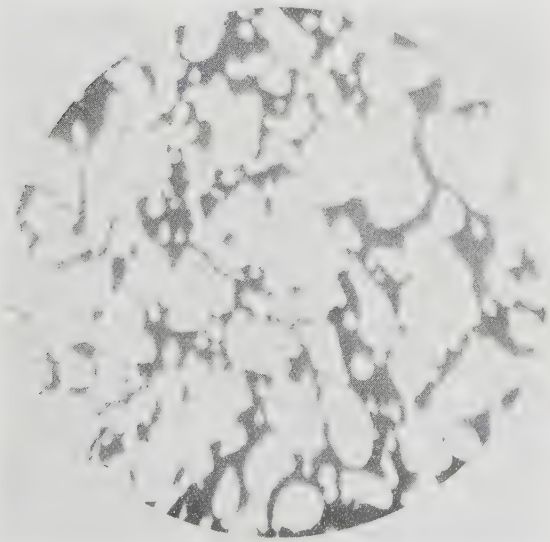


Fig. 7. Cross-section of the distillation residue of the lime-treated vertical retort tar x 12

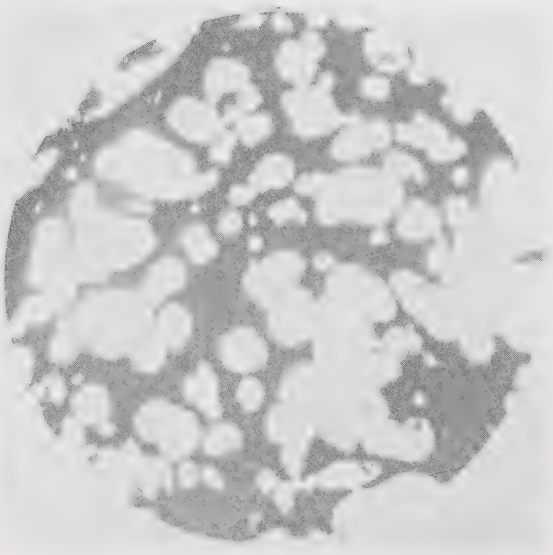


Fig. 8. Cross-section of a gas coke x 15

Table 3

Pitch from Liverpool Vertical Retort Tar		Distillation Residue of Lime-treated Tar	
Halo (weak)	7.8 Å	Line (strong)	16.1 Å
Line (strong)	4.1	Line (very weak)	8.5
Halo (broad)	3.6	Line (strong)	4.8
Line (medium)	3.05		
		Band	3.8
			3.45
		Line (strong)	3.02
		Line (medium)	2.8
		Line (medium)	2.6
		Line (weak)	2.26
		Line (very weak)	2.08

Comparison of the spacings in case of the residue obtained from lime-treated tar revealed not only the lines of the lime and calcium hydroxide but also the following: —

Band	3.45 Å
	3.8
Strong Line	16.1
and	
Weak Line	2.26
	2.08

The band 3.45 A° corresponds to the c/2 parameter of coke. The results establish that the distillation residue from the lime-treated tar is definitely different from ordinary distillation pitches and approaches coke in its physical properties and crystallinity.

The residue was next digested with hydrochloric acid to see if it breaks down its crystalline structure, and it was found to retain its structure.

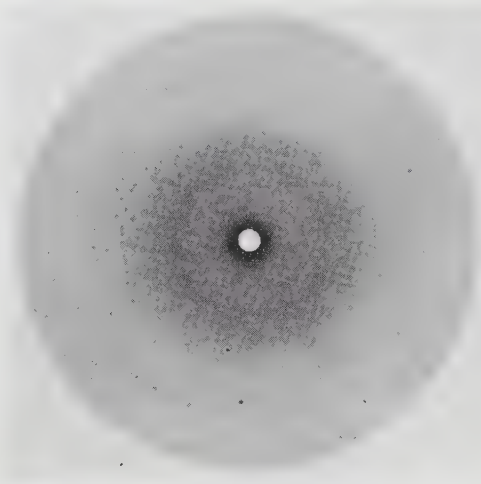


Fig. 9. X-ray diffraction pattern exhibited by the residue obtained from the distillation of lime-treated vertical retort tar

Fig. 10. X-ray diffraction pattern exhibited by the pitch obtained from the vertical retort tar

Summary of the Results and Discussion

The results of the above experiments in the investigation of the mechanism of the action of lime on coal tars can be summarised as follows: —

1) When lime-treated vertical retort tar is dissolved in nitrobenzene and the residue filtered off and then suspended again in nitrobenzene the particles are found to be in Brownian movement (Fig. 3) unlike nitrobenzene insolubles of untreated tars.

2) These insoluble particles in Brownian movement coagulate to form bunches on being left undisturbed for some time. (Fig. 4). There is only a very slight increase in the micron number after treatment with lime and since vertical retort tars have very few microns (sometimes none at all) to start with, no definite conclusions can be drawn.

3) Electron microscopic investigations confirm that the colloidal particles present in the nitrobenzene dispersion of the lime-treated vertical retort tar are in the form of bunches (Fig. 5). The untreated vertical retort tar contains very small particles visible through an electron-microscope (Fig. 6).

4) The examination of the primary fractions of the distillation of lime-treated vertical retort tar shows that the amount of tar acids boiling between 230° —320° C. is almost half of that of the corresponding untreated tar.

5) The distillation residue of the lime-treated tar is very different from the pitch of the untreated tar and has physical properties similar to coke. X-ray diffraction investigations show that this residue is far more crystalline than any of the distillation pitches, and that it shows one of the lines generally associated with coke.

The results of microscopic investigations show conclusively that the primary change brought about by the action of lime on producer gas or vertical retort tars is a physical one, viz. coagulation of colloidal particles. Under the influence of lime the colloidal particles in tar become precipitated, then begin to agglomerate so that a gel is formed and the system ceases to be Newtonian.

In a previous communication from this laboratory (8) it was pointed out that producer gas and vertical retort tars have far more very small colloidal particles than the coke-oven or horizontal retort tars. It would therefore seem likely that the former class of tars will be more reactive to lime treatment than the latter and hence the change in viscosity will also be greater.

It has also been observed that treatment with lime improves the binding properties of the tar — which is reactive to lime. Sheehan et al. (9) while studying the effect of carbon black flocculation in rubber to metal cements observed that the more highly flocculated preparation gives higher adhesion. A similar explanation seems to be applicable to the adhesive properties of the coal tars towards coal slurry, coke breeze and road aggregates. The coke oven and horizontal retort tars which consist of agglomerates of small colloidal particles (microns) have therefore better binding proper-

ties than the producer gas or vertical retort tars which contain very small colloidal particles. On treatment with lime, however, these particles form aggregates and thus improve their binding properties.

It may be noted here that Hodsman and Clark (1) observed that the reaction proceeds more smoothly and the tar sets better when an excess of water is present, an observation which can be explained by the following finding of the Building Research Station, England (10). 'Hydration with an excess of water gives lime greater plasticity than results when merely sufficient water is added to satisfy the chemical reaction. It was found that plasticity and workability are greatest when lime particles are very small and are surrounded by a lubricating envelope of absorbent water. The size of the particles is influenced during the process of hydration by the amount of water used, and by the temperature."

Primary fractionation and alkali washing of lime-treated tar shows that there is no change in the quantity of tar acids boiling up to 230° C., but half of those boiling between 230° —320° C. undergo some change on reaction with lime which renders them alkali-insoluble. Lawrence (1) suggested that the action of lime in the Hodsman process is mainly one of the removal of phenolic bodies which are peptising the pitch. The present results show that ordinary phenols i. e. cresols and xylenols which are the main constituents of the tar acids boiling up to 230° C. are recovered almost completely by distillation of the lime-treated tar. It has been pointed out before that a certain portion of alkali soluble tar oils, when shaken with saturated common salt solution, are rendered insoluble in alkali. This portion, in case of the producer gas tar investigated, amounts to about 6 % of the total alkali soluble fraction, and may well correspond to the above-mentioned portion not recovered by the distillation of lime-treated tar. Hence, it would seem that the formation of phenates is of little importance in the Hodsman Process.

Green and Olden (12), in their study of the insoluble matter of coal tar, found that while there is no effect of C_1 (nitrobenzene or pyridine insolubles of tar) on the ultimate insolubles in xylene in the case of horizontal retort tars there is a definite inversion of the results in the case of vertical retort tar. They state that, in so far as values of maximum insolubles are concerned, it is clear that the removal of C_1 leads to an increase in other insolubles produced. For example, in the case of vertical retort tar the maximum amount of insolubles by dilution with xylene from filtered tar is about 2,5 % more than with the unfiltered tar. Now, when lime is added to tar, coagulation occurs, as has already been stated, or, in other words, agglomerates are formed of the colloidal particles, so that an effect similar to the filtration of C_1 fraction is produced. The lime-treated tar, therefore, should give results of ultimate insolubles in low surface tension solvents like benzene, xylene, etc., similar to those given by filtered tars. Thus the increase in benzene insolubles due to the action of lime on vertical retort tar could be expected.

Finally the formation of a solid porous residue on distillation of a lime-treated tar, instead of the pitch which should be the logical product, might seem, at first glance, to be due to adsorption on the surface of lime particles. However, if that may be the case, the removal of lime by digestion with conc. hydrochloric acid should restore to the residue the appearance and properties of normal pitch, but, as has already been stated, this does not happen. The cross-section (Fig. 9), the X-ray diffraction pattern (Fig. 10) and other physical characteristics of the residue suggest that the substance is either coke or a substance similar to it. A detailed investigation on the mechanism of this residue might throw light on the fundamental problem of the mechanism of coke formation.

Acknowledgement

The author expresses his gratitude to Dr. L. J. Wood of Coal Tar Research Association for helpful critism, to Prof. F. J. Nellensteyn of Road Research Laboratories, Scheveningen, Holland, for his help in the microscopical studies and to Prof. A. L. Roberts and Dr. J. E. Garside of this Department for their encouragement and advice.

Summary

The action of lime on coal tars, especially the vertical retort and producer gas tars, has been studied physico-chemically. The reaction finds its use in the preparation of fuel briquette binders and road surfacing materials. Lime-treated and normal tars have been studied by means of the microscope, the ultramicroscope and the electron-microscope. Lime-treated tar has been distilled and the distillate and residue compared with those of the normal tar. The distillation residue from the lime-treated tar was not pitch but a porous coke-like ma-

terial. The X-ray diffraction patterns of the pitch and this coke-like residue have been compared. Finally, an attempt has been made to explain the increase in viscosity and binding power of a producer gas or vertical retort tar on treatment with lime on the basis of the experimental evidence.

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung von Kalk auf verschiedene Kohlenteerarten untersucht. Man verwendet derartige Mischungen bei der Präparation von Brikettbindestoffen und Straßendeckmaterialien. Es zeigen sich im Mikroskop, Ultramikroskop und elektronenmikroskopisch Unterschiede. Auch die Destillationsrückstände verhalten sich verschieden. Kalkbehandelte Teere geben kein Pech, sondern ein poröses koksähnliches Material, das sich im Röntgendiagramm unterscheidet. Auf Grund der Ergebnisse wird versucht, das starke Anwachsen von Viskosität und Bindekraft nach der Kalkeinwirkung auf Teere zu erklären.

References

1) Hodsman, H. J., and A. A. Clark, Chemistry and Industry **68**, 715, 723 (1949).

2) British Patents 471, 216 and 501, 301.

3) Clark, A. A., Ph. D. Thesis, Leeds University (1949).

4) Iyengar, M. S., Ph. D. Thesis, Leeds University (1948).

5) Thompson, G. H., M. Sc. Thesis, Leeds University (1948).

6) Potts, E., B. Sc. (Hons.) Thesis, Leeds University (1949).

7) Nellensteyn, F. J., Teer u. Bitumen **31**, 309 (1933).

8) Sarkar, A. K., Kolloid-Z. **130**, 116 (1953).

9) Sheehan, G. H., et. al., Ind. Engg. Chem. **44**, 580 (1952).

10) Building Research Station, England, Ind. and Engg. Chem. **28**, 114 (1936).

11) Sarkar, A. K., Ph. D. Thesis, Leeds University (1952).

12) Green, S. J., and M. J. F. Olden, Journal Applied Chemistry **1**, 433 (1951).

Aus dem Department of General Chemistry Indian Institute of Science, Bangalore, South India

Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose

Part I

Von V. Ramakrishna

(Eingegangen am 18. Juni 1953)

Introduction

It is curious that the determination of dipole moments in carbohydrate chemistry has received considerably little attention. Hassel and Naeshagen (1) obtained the moments of two pairs of derivatives of D-glucose, their investigations being confined to solutions in benzene. The dipole moments of a few derivatives of cellobiose and cellulose have been determined at sundry times by Sakurada and Lee (2), and by Ostwald and Riedel (3). The moment of 2, 3, 4, 6, tetraacetyl β-acetyl D-glucose in solutions of chloroform (2) and of 2, 3, 4, 6 tetratosyl 1-chloro D-glucose (4) are known. Most of these data, however, are based on the application of Debye's equations to solutions, ${}_{T}P_{\infty}$ being obtained by extrapolation to infinite dilution. Since then, several methods have been suggested to obviate the use of Debye's equation and to eliminate the uncertainties involved in the extrapolation methods (5,6, 7, 8). Also, the technique of measuring dielectric constants has been improved to yield high accuracies (9, 10, 11). The present work was undertaken to re-determine some of the old values, and to extend the investigations to other carbohydrate derivatives. In this paper are recorded the dipole moments of derivatives of D-glucose, D-galactose, and D-lactose in solutions of benzene. A subsequent paper (Part II) will deal with measurements carried out in other solvents.

Experimental

(a) Preparation of Compounds

(i) 2, 3, 4, 6 tetraacetyl -acetyl D-glucose (another possible nomenclature: 1, acetyl 2, 3, 4, 6 tetraacetyl -D-glucose; for the other derivatives corresponding changements in nomenclature are possible):

(ii) 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose:

Pure dry D-glucose was prepared and separated into α- and β-D-glucopyranoside, according to the method of Hudson (12).

The α- and β-D-glucopyranoside were acetylated separately with acetic anhydride using pyridine as the catalyst for the reaction. Hudson (13) obtained larger yields with pyridine than with fused sodium acetate as the catalyst. In each case, the product was separated from the reaction mixture by the usual procedure. The compounds were purified by repeated crystallisations from 96% alcohol.

(i) had a m.p. of 113°C and $(a)^{22}_{D} = +96.5^{0}$;
(ii) had a m.p. of 132°C and $(a)^{22}_{D} = +2.2^{0}$.

(iii) 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-methyl D-glucopyranoside:

α-methyl D-glucopyranoside, m.p. = 166° C, prepared by the method of Pattersson and Robertson (14) was acetylated employing acetic anhydride and fused sodium acetate. The acetylation was carried out on a water bath during the course of an hour. Crystals of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-methyl D-glucopyranoside were obtained from the reaction mixture by the usual procedure. Two crystallisations from 96% alcohol gave the

pure compound; m. p. $=101^0$ C; and $(a)^{22}_D$ in a solution of benzene $= +172.5^0$.

(iv) 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-methyl D-glucopyranoside:

Acetobromoglucose was prepared by Fischer's method (15). It was dissolved in methyl alcohol, and treated with a solution of silver nitrate in methyl alcohol diluted with a little water. From the filterate the product was isolated by the method described by Hudson and Dale (13). Several crystallisations were made to obtain the pure compound; m. p. $= 104^0$ C; and $(a)^{22}_D = -18.75^0$, in a solution of chloroform.

(v) 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucopyranoside:

Pure α-methyl D-glucopyranoside, m. p. $= 166^0$ C, was methylated at 70^0C by the dropwise addition of three times the calculated quantities of dimethyl sulphate and 30% sodium hydroxyde solution [Haworth (16)]. The product was purified by distillation in a modified Claisen's flask under a good vacuum; and the fraction distilling at 133^0—135^0/2.5 mm. was collected. The colourless mobile oil had a refractive index, $r^{27}_D = 1.4435$; and $(a)^{27}_D = +152.8^0$, in solution of absolute alcohol.

(vi) 2, 3, 4, 6 tetramethyl β-methyl D-glucopyranoside*:

The compound was prepared from anhydrous D-glucopyranoside according to the procedure of Haworth and Leitch (17). The product was distilled under a low vacuum but remained slightly impure. The product collected at 117^0 C at a pressure of 0.75 mm. was a very viscous liquid having a refractive index, $r^{25}_D = 1.4439$, and $(a)^{25}_D$ in absolute alcohol $= +9.4^0$.

(vii) 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactopyranoside:

Pure D-galactopyranoside was acetylated with acetic anhydride and sodium acetate which was freshly fused. The solution was boiled under reflux for 15 minutes. 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactopyranoside was recovered from the reaction mixture by the usual procedure. Three crystallisations of the crude compound were made from 96% alcohol to obtain the pure product; m. p. $= 142^0$ C; and $(a)^{22}_D = +7.5^0$, in benzene.

(viii) 2, 3, 6 triacetyl, 4-(tetraacetyl β- D-galactosido-) β-acetyl D-glucopyranoside:

This compound was prepared under the conditions described by Hudson and Johnson (18). After repeated crystallisations, a sample melting sharply at 90^0 C was obtained. The melt, however, was viscid and cleared only at 103^0 C. With a 5% solution in benzene, $(a)^{22}_D$ was found to be -26.0^0 for this compound.

The physical properties recorded above for the compounds prepared by the author agree well with the known data [vide, Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate.] (Leipzig 1935).

(b) Purification of Benzene

Benzene was obtained thiophene free by repeatedly shaking it with concentrated sulphuric acid on a mechanical agitator. In purifying it by freezing, the procedure of Sugden (19) was followed. It was distilled over phosphorus pentoxide, in an all-glass distillation apparatus provided with a reflux column. The distillate at 77.5^0 (680 mm) was collected, and immediately used for the measurements.

(c) Measurement of Dielectric Constants

A simple LC resonance circuit similar to that described by Nagamani and Jatkar (20), was employed.

A quartz crystal oscillator generated oscillations of a suitable frequenzy, viz., 800 kc/sec, in the filament circuit of an LP2 Marconi valve. This was matched in the anode circuit by appropriate inductance and capacities, in parallel to which was connected the experimental cell. The plate current was indicated by a milliammeter.

The measuring condenser consisted of a system of concentric brass cylinders. The electrical capacity of this system could be varied by means of the adjustable sliding inner cylinder which was operated by an accurately threaded screw, whose pitch was 2 mm. The screw-head carried a graduated disc, marked with 200 equal divisions, and enabled the measurement of a horizontal shift of 0.01 mm. This was equal to a change in capacity of 0.003 $\mu\mu$f. The condenser was roughly of capacity 100 $\mu\mu$f with an effective linear range of 70 $\mu\mu$f. Preliminary measurements conducted on the condenser revealed that the scale was linear, excepting very near the ends. Since the air capacity of the experimental cell was about 8$\mu\mu$f, and since the capacities could be measured to within two divisions on the graduated disc, the error involved in the experiments was of the order of 0.05%.

The experimental cell was so designed as to require only a small quantity of solution for the measurement. It was efficiently thermostatted during the experiments. The densities of the solutions were measured by means of a specific gravity bottle of capacity 10 ml., fitted with ground-glass caps and a ground-glass jointed thermometer.

In the case of compounds (vii) and (viii), however, a type 716-C capacitance bridge supplied by the General Radio Co. was employed for the measurements of the dielectric constants; and it was found that such a high accuracy as that obtained in the other cases could not be achieved.

(d) Evaluation of Dipole Moments

The dielectric constants (ε_{12}) and specific volumes (v_{12}) of the solutions were plotted against the weight fractions of the solute (w_2), on a graph paper to a sufficiently large scale. The lines did not show appreciable curvature even at the maximum concentrations employed. From the slopes of the lines, the dipole moments were calculated using the equation of Halverstadt and Kumler (7).

The electronic polarisation ${}_E P_2$, was obtained by adding up the atomic refractivities for the D-lines. The latter values were taken from the paper of Fuchs and Wolf (21). According to Everard, Hill and Sutton (22) the calculated sum of the atomic refractivities for the D-line is a better value for ${}_E P_2$ than the value obtained by an experiment. For the oxygen atom in the pyranose ring, the atomic refractivity value for -O (ether) was accepted.

(e) Results

The results are recorded in Tables I to VIII.

Discussion

The dipole moments of some of the compounds determined by the author are known to literature. Hassel and Naeshagen (1)

Table 1

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-acetyl D-glucose
Solvent: Benzene $_EP_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.03238	2.350	1.1253	$\alpha =$ 2.775 $_2p\infty$	$= 0.7740$
0.05265	2.407	1.1185	$\beta = -0.317$ $_2P$	$= 301.8$
0.07200	2.465	1.1123	$\mu = 3.30$ D	
0.08620	2.503	1.1080		
0.1081	2.550	1.1033		
Temperature: 40° C				
0.03238	2.335	1.1392	$\alpha =$ 2.936 $_2p\infty$	$= 0.8152$
0.05265	2.393	1.1352	$\beta = -0.329$ $_2P\infty$	$= 318.0$
0.07200	2.450	1.1259	$\mu = 3.47$ D	
0.0862	2.492	1.1210		
0.1081	2.535	1.1156		

Table 2

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose
Solvent: Benzene $_EP_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02137	2.341	1.1278	$\alpha =$ 1.582 $_2p\infty$	$= 0.549$
0.04378	2.373	1.1213	$\beta = -0.311$ $_2P\infty$	$= 214.4$
0.05357	2.390	1.1183	$\mu = 2.56$ D	
0.08465	2.439	1.1083		
0.1250	2.500	1.0963		
Temperature: 40° C				
0.02137	2.325	1.1426	$\alpha =$ 1.495 $_2p\infty$	$= 0.5384$
0.04378	2.357	1.1355	$\beta = -0.319$ $_2P\infty$	$= 210.0$
0.05357	2.373	1.1323	$\mu = 2.56$ D	
0.08465	2.419	1.1225		
0.1250	2.478	1.1095		

Table 3

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-methyl D-glucose
Solvent: Benzene $_EP_2 = 78.97$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.01594	2.327	1.1461	$\alpha =$ 1.313 $_2p\infty$	$= 0.5033$
0.02307	2.338	1.1442	$\beta = -0.289$ $_2P\infty$	$= 182.3$
0.04067	2.361	1.1393	$\mu = 2.25$ D	
0.05494	2.380	1.1348		
0.06178	2.388	1.1329		
Temperature: 40° C				
0.01594	2.318	1.1593	$\alpha =$ 1.384 $_2p\infty$	$= 0.5312$
0.02307	2.327	1.1572	$\beta = -0.305$ $_2P\infty$	$= 193.2$
0.04067	2.353	1.1519	$\mu = 2.41$ D	
0.05494	2.373	1.1477		
0.06178	2.380	1.1453		

have reported the data for the α- and β-isomers of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl acetyl D-glucose and of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl methyl D-glucose, in solutions of benzene. It is not known at what temperature their measurements were carried out (presumably 18° C). It is to be observed, however, that in spite of the uncertainties involved in the

Table 4

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetracetyl β-methyl D-glucose
Solvent: Benzene $_EP_2 = 78.97$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.01593	2.324	1.1466	$\alpha =$ 3.725 $_2p\infty$	$= 0.9610$
0.02664	2.352	1.1432	$\beta = -0.299$ $_2P\infty$	$= 347.8$
0.04938	2.447	1.1373	$\mu = 3.63$ D	
0.07573	2.546	1.1287		
0.09273	2.610	1.1237		
0.1053	2.655	1.1197		
Temperature: 40° C				
0.01593	2.320	1.1595	$\alpha =$ 3.649 $_2p\infty$	$= 0.960$
0.02664	2.355	1.1563	$\beta = -0.309$ $_2P\infty$	$= 347.5$
0.04938	2.444	1.1495	$\mu = 3.69$ D	
0.07573	2.542	1.1413		
0.09273	2.602	1.1361		
0.1053	2.650	1.1316		

Table 5

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucose
Solvent: Benzene $_EP_2 = 60.07$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.04830	2.365	1.1405	$\alpha =$ 1.670 $_2p\infty$	$= 0.5936$
0.06310	2.393	1.1373	$\beta = -0.219$ $_2P\infty$	$= 148.4$
0.08562	2.428	1.1322	$\mu = 2.08$ D	
0.1105	2.455	1 1288		
0.1330	2.508	1.1220		
Temperature: 40° C				
0.04830	2.353	1.1510	$\alpha =$ 1.590 $_2p\infty$	$= 0.5903$
0.06310	2.378	1.1481	$\beta = -0.212$ $_2P\infty$	$= 147.6$
0.08562	2.440	1.1430	$\mu = 2.11$ D	
0.1105	2.440	1.1397		
0.1330	2.490	1.1333		

Table 6

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetramethyl β-methyl D-glucose*
Solvent: Benzene $_EP_2 = 60.07$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.03283	2.319	1.1466	$\alpha =$ 1.637 $_2p\infty$	$= 0.5830$
0.04937	2.347	1.1427	$\beta = -0.233$ $_2P\infty$	$= 145.7$
0.07244	2.385	1.1373	$\mu = 2.05$ D	
0.1060	2.442	1.1296		
0.1255	2.474	1.1250		
Temperature 40° C				
0.03283	2.299	1.1594	$\alpha =$ 1.631 $_2p\infty$	$= 0.5750$
0.04937	2.325	1.1555	$\beta = -0.250$ $_2P\infty$	$= 143.7$
0.07244	2.361	1.1498	$\mu = 2.06$ D	
0.1060	2.417	1.1416		
0.1255	2.449	1.1367		

extapolation method used by them, their values for 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-acetyl D-glucose and 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose, namely 3.47 D and 2.54 D respec-

Table 7

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose

Solvent: Benzene $\quad {}_E P_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02594	2.315	1.1432	$\alpha =$ 1.883	${}_2P_\infty = 0.6066$
0.04948	2.360	1.1365	$\beta =$ −0.312	${}_2P_\infty = 236.6$
0.06319	2.385	1.1315		$\mu = 2.75$ D
0.08118	2.423	1.1258		
0.09732	2.455	1.1213		
Temperature 40° C :				
0.02594	2.298	1.1562	$\alpha =$ 1.797	${}_2P_\infty = 0.5923$
0.04948	2.327	1.1482	$\beta =$ −0.338	${}_2P_\infty = 231.0$
0.06319	2.354	1.1437		$\mu = 2.74$ D
0.08118	2.390	1.1377		
0.09732	2.420	1.1320		

Table 8

Dipole Moment of Compound (viii); octa-acetate of β-D-lactose

Solvent: Benzene $\quad {}_E P_2 = 144.3$

w_2	ε_{12}	v_{12}	HK Slopes	Polarisation
Temperature: 30° C				
0.02587	2.328	1.1423	$\alpha =$ 1.960	${}_2P_\infty = 0.6206$
0.04848	2.372	1.1347	$\beta =$ −0.314	${}_2P_\infty = 420.7$
0.06516	2.405	1.1306		$\mu = 3.68$ D
0.07840	2.428	1.1259		
0.09542	2.467	1.1199		
Temperature: 40° C				
0.02587	2.306	1.1565	$\alpha =$ 1.917	${}_2P_\infty = 0.6151$
0.04848	2.347	1.1488	$\beta =$ −0.337	${}_2P_\infty = 417.1$
0.06516	2.378	1.1432		$\mu = 3.72$ D
0.07840	2.401	1.1388		
0.09542	2.444	1.1326		

tively, agree closely with those recorded in Tables 1 and 2.

In 1938, Sakurada and Lee (2) measured the dipole moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose, In benzene solutions, they obtained the following values: μ at 20° C = 2.405; μ at 35° C = 2.469; μ at 50° C = 2.518. For the evaluation of μ, they obtained ${}_2P_\infty$ from the limiting value of $p_2 - w_2$ curve at $w_2 = 0$; and they used for ${}_E P_2$ the observed value of the molar refractivity for the D-lines: namely, 93.19 cc. It is now known that the observed molar refractivity for the D-lines is likely to be more, and hence the dipole moment calculated from it likely to be considerably less, than the true values (22). On applying the Halverstadt and Kumler method (7) to the results of Sakurada and Lee, and using for ${}_E P_2$ the value of 83.21 cc. calculated by the present author, the dipole moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose works out to be:

μ at 20° C = 2.55; μ at 35° C = 2.53;

μ at 50° C = 2.59

These values are in good agreement with the value obtained by the present author (Table 2).

For the α- and β-isomers of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl methyl D-glucose, Hassel and Naeshagen (1) gave the dipole moments in solutions of benzene as equal to 2.38 D and 3.08 D respectively. Their data are not in close agreement with the results obtained in the present investigations (Tables 3 and 4), particularly their values for the β-isomer. This must be attributed in some measure to the errors which are likely to creep into the extrapolation method used by Hassel and Naeshagen. The physical constants of their samples are not known. The purification of the β-isomer is particularly tedious: although it yields a sample with a sharp melting point after two crystallisations from alcohol, it attains a constant specific optical rotation only after several more crystallisations.

It is of interest, to note that the dipole moments of 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucose and 2, 3, 4, 6 tetramethyl β-methyl D-glucose* are practically the same (Tables 5 and 6). These values may be compared with the moment of tetrahydropyran (1.87 D(23); 1.63 D(24).

The dipole moment of the penta-acetyl derivative of β-D-galactose, obtained by the present author (Table 7), is higher than that for the penta-acetyl derivative of β-D-glucose. This observation is in consonance with the fact that the relative positions of -H and -$COOCH_3$ groups on the fourth carbon atom are reversed in the galactose and glucose derivatives. Consequently, the symmetry of the molecule of the glucose derivative is not to be found in that of the penta-acetyl derivative of β-D-galactose. The latter, thus, yields a higher dipole moment.

Temperature appears to have a small effect on the moments of some of the compounds studied, μ being appreciably greater at the higher temperature. Sakurada and Lee(2) who obtained a more magnified increase in μ with temperature for 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl-D-glucose, explain it as being due to an increase in the freedom of rotation of -$COOCH_3$ as a whole around the link joining this group to the ring carbon atom. When the acetyl groups are all replaced by the smaller methoxy groups, as in the me-

thylated glucose, the steric factor as well as the absence of the highly polar $-C=O$ group, tend to confer a larger freedom of rotation on the substituents' radicals. Consequently, the increase of temperature will have little effect on the dipole moment. This analysis is borne out by the results obtained in these investigations, although not quite consistently. The change of μ with temperature for the penta-methyl derivatives of D-glucose (Tables 5 and 6) is very little compared with that of the acetyl derivatives (Tables 1, 3 and 4). The variation of the moments of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose (Table 2), 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose (Table 7) and the octaacetate of β- lactose (Table 8) is indeed very small.

The author wishes to express his gratitude to Dr. S. K. K. Jatkar, and to Dr. B. Sanjiva Rao for his unstinting and valuable help. He is thankful to Dr. R. J. W. Le Fèvre for his kind interest in the work. His thanks are also to the Indian Institute of Science for providing facilities for investigations.

Summary

The dipole moments of the α- and β-isomers of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl acetyl D-glucose and 2, 3, 4, 6 tetraacetyl methyl D-glucose have been determined in solutions of benzene, by the application of the method of Halverstadt and Kumler. This is expected to remove from the older data the uncertainties introduced by the extrapolation methods.

The moments of the penta-methyl derivatives of D-glucose, of the penta-acetyl derivative of β-D-galactose and of the octaacetate of β-lactose are also recorded.

The effect of temperature on the dipole moments has not been found to be pronounced, in the range 30—40°C.

Zusammenfassung

Dipolmomente einiger Derivate von Glukose, Galaktose und Laktose wurden teilweise erstmals aus benzolischer Lösung ermittelt: Extrapolationsmethode auf unendliche Verdünnung nach Halverstadt und Kumler. Beseitigung einiger Unsicherheiten in früheren Bestimmungen. Es wurde kein wesentlicher Temperatureinfluß im Bereich von 30—40°C gefunden.

References

1) Hassel and Naeshagen, Chem. Zbl., **1930**, 1956
2) Sakurada and Lee, Kolloid-Z., **72**, 320 (1935) **82**, 67, 72 (1938).
3) Ostwald and Riedel, Kolloid-Z., **70**, 75 (1935).
4) Bernouilli and Stauffer, Helv. Chim. Acta., **23**, 615 (1940).
5) Hedestrand, Z. phys. Chem., **B2**, 428 (1929).
6) LeFevre and Vine, J. C. S., **1937**, 1805.
7) Halverstadt and Kumler, J. A. C. S., **64**, 2988 (1942).
8) Guggenheim, Trans. Far. Soc. **45**, 714 (1949).
9) Groves and Sugden, J. C. S., **1934**, 1094.
10) Stranathan, Rev. Sci. Inst., **5**, 334 (1934).
11) Bloom and Sutton, J. C. S., **1941**, 727.
12) Hudson and Dale, J. A. C. S., **39**, 320 (1917).
13) Hudson and Dale J. A. C. S., **37**, 1264 (1915).
14) Pattersson and Robertson, J. C. S., **1929**, 303.
15) Fischer, Ber., **44**, 1903 (1911).
16) Haworth, J. C. S., **107**, 13 (1915).
17) Haworth & Leitch, J. C. S. **113**, 194 (1918).
18) Hudson and Johnson J. A. C. S., **37**, 1271 (1915).
19) Sugden, J. C. S.., **1933**, 772.
20) Nagamani and Jatkar, J. Ind. Inst. Sci., **25**, 80 (1942).
21) Fuchs and Wolf, Eucken-Wolf's Hand- und Jahrbuch der Chemischen Physik **6**, 258 (Leipzig 1935).
22) Everard and Hill and Sutton, Trans Far. Soc., **46**, 417 (1950).
23) Hibbert and Allen, J. A. C. S., **56**, 653 (1934).
24) Sounderrajan and Anath-Krishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., **A37**, 578 (1953).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnung mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

476, 1-chome, Shimo-ochiai, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

Notiz über das Liesegangsche Phänomen in geneigten Proberöhren

Von Tominosuke Katsurai und Hiroshi Mikawa

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Juni 53)

Im allgemeinen beruhen die bis jetzt ausgeführten Versuche über das Liesegangsche Phänomen auf folgenden zwei Methoden. 1. Das die Elektrolyte enthaltende Gel befindet sich in einem Proberohre in senkrechter Stellung, und die Elektrolyt-Lösung wird auf die Oberfläche des Gels gegossen, so daß die Diffusion entlang der Gravitationsrichtung stattfindet; 2. das die Elektrolyte enthaltende Gel befindet sich in einer Schale oder auf einer Platte, und die Elektrolyt-Lösung wird in die Mitte des Gels eingebracht, so daß die Diffusion senkrecht zur Gravitationsrichtung stattfindet.

Es schien uns von Interesse zu sein, festzustellen, ob die Diffusionsrichtung der eingegossenen Elektrolyt-Lösung auf die Entstehung der Liesegangschen Erscheinung Einfluß ausüben könnte. So haben wir die periodische Niederschlagsbildung in Proberöhren beobachtet, die mit verschiedenen Winkeln geneigt zur Gravitationsrichtung stehen. Aus einigen Reihenunter-

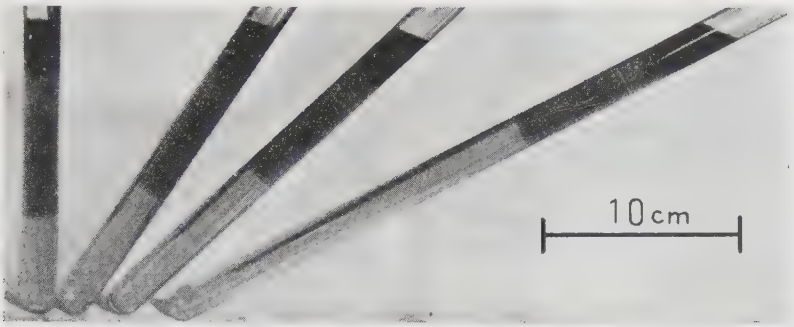


Abb. 1

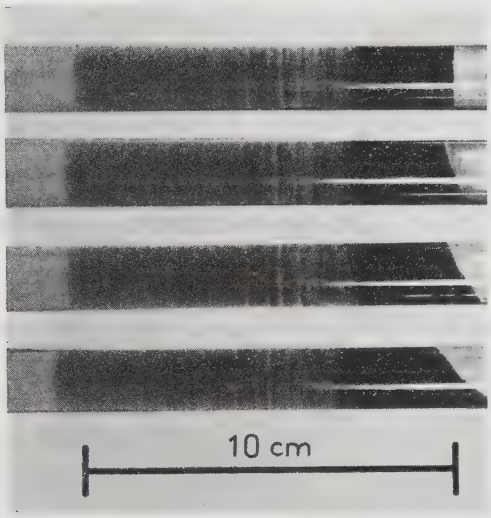


Abb. 2

suchungen fanden wir, daß dabei kein Einfluß beobachtbar ist. Ein typisches Beispiel ist unten gegeben.

Die Präzipitation geschah durch die wohlbekannte Reaktion zwischen $AgNO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ bei Zimmertemperatur und im Dunkeln (1). Die Proberöhren waren zur Gravitationsrichtung um Winkel 0^0, 30^0, 45^0 und 60^0 geneigt. Zuerst haben wir die $K_2Cr_2O_7$ enthaltende Gelatine in die einzelnen Proberöhren hineingegossen und erstarren lassen. Die senkrechten Höhen der Gelatinesäulen in jedem Proberohre wurden gleich eingestellt. Nachdem die Gelatinesäulen fest geworden sind, wurde die $AgNO_3$-Lösung eingegossen. Die senkrechten Höhen der $AgNO_3$-Säulen auf den Gelatineoberflächen wurden gleich gestellt. Die Resultate sind in den Photoaufnahmen zu sehen, welche 10 Tage nach dem Eingießen der $AgNO_3$-Lösung aufgenommen worden sind.

Es stehen alle Schichten der Niederschläge, ganz unabhängig von der Neigung der Proberöhren, senkrecht zu den Wänden der Proberöhren (Abb. 1). Ferner beobachten wir, daß der Fortgang der Niederschlagsbildung in jedem Proberohr fast der gleiche ist (Abb. 2). So können wir sagen, daß die Diffusionsrichtung keinen beobachtbaren Einfluß auf den Prozeß der periodischen Niederschlagsbildung ausübt.

Literatur

(1) Vgl. Wo. Ostwald, Kleines Praktikum der Kolloidchemie S. 100 (Dresden und Leipzig 1926).

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

Neuere Arbeiten über die Viskosität von hochmolekularen Lösungen

(Teilchen-Größe und -Form)

Von W. L. H. Moll, Berlin

(Eingegangen am 25. April 1953)

Die Viskosität einer hochmolekularen Lösung ist eine relativ leicht, schnell und genau zu messende Größe. Sie spricht empfindlich an auf kleinste Änderungen des zu untersuchenden Systems. Sie wurde daher frühzeitig für wissenschaftliche und technische Untersuchungen benutzt. — Andererseits ist das Molekulargewicht eines hochmolekularen Stoffes entscheidend für seine technische Anwendung. Einen empirischen Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht für gelöste Linearpolymere formulierte zuerst H. Staudinger vor etwa zwanzig Jahren. Wenngleich Abweichungen von dem ursprünglich gegebenen funktionellen Zusammenhang bestehen, so bedeutet auch das ergänzte Gesetz eine wesentliche Hilfe zur raschen Abschätzung von Molekulargewichten aus Viskositäten von Lösungen der betreffenden Substanzen.

Eine vollständige Übersicht über sämtliche Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre kann hier nicht gegeben werden. So sollen also im wesentlichen die neueren Arbeiten berücksichtigt werden, die zudem meist auch eine Zusammenfassung der früheren bringen.

Bibliographie, Übersichten

Über die jetzigen Anschauungen Staudingers unterrichtet sein Werk: „Organische Kolloidchemie" (3. Aufl. 1950). Ein wichtiges Standardwerk hinsichtlich der physikalisch-chemischen Grundlagen ist noch immer: „Viskosität der Kolloide" von W. Philippoff (1942). M. Ulmann weist in seinem Buche „Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe" besonders auf die Problematik der Deutung der Messungen

hin. Wesentliche Beiträge findet man vor allem in den Zeitschriften: „Makromolekulare Chemie", „Journal of Polymer Sciences" und der „Kolloid-Zeitschrift" (bezw. „Beihefte"). Über die Ansichten der Schule von Staudinger und ihre Weiterentwicklung berichtet G. V. Schulz (83a). Eine kritische Literaturübersicht geben W. Scheele und T. Timm (80b). Über das „Hydrodynamische Verhalten von Makromolekülen in Lösung" berichten W. Kuhn, H. Kuhn und P. Buchner (50b). Über „Physikalische Methoden zur Bestimmung der Größe und Form von Fadenmolekülen in Lösung" bringt H. A. Stuart (94a) Grundsätzliches. Über die Strukturmechanik schreibt H. Umstätter (98). Nicht zuletzt muß hier auch Wo. Ostwald erwähnt werden, von dem eine Reihe von Arbeiten zum Thema stammen. Überlegungen zur Theorie der Viskosität teilen mit P. Debye und A. M. Büche (16), weiter J. G. Kirkwood und J. Riseman (47). A. Peterlin (76a) gibt eine Übersicht über neue experimentelle und theoretische Arbeiten mit einem umfangreichen Literaturverzeichnis. In vorliegendem Referat sollen aber mehr die experimentellen Ergebnisse als die theoretischen Deutungsversuche berücksichtigt werden.

Nomenklatur

η = Viskosität der Lösung,
η_o = Viskosität des Lösungsmittels,
c = g/100 ml,

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$$

$$[\eta] = \lim_{c \to o} \frac{ln\ \eta/\eta_o}{c} = \text{intrinsic viscosity} = \text{Grundviskosität},$$

M = Molekulargewicht,
M_n = number average = Zahlenmittel des Molekulargewichts,
M_w = weight average = Gewichtsmittel (Erklärung im Text).

Einen ausführlichen Bericht über die Nomenklatur auf dem Gebiet der Makromoleküle gab die International Union of pure and applied chemistry (105). W. Scheele (80a) berichtet über „Prinzipien einer rheologischen Nomenklatur".

Meßmethoden

Das Gebiet der Meßtechnik kann hier nur gestreift werden. Das meist verwandte Viskosimeter ist wohl noch dasjenige von Wi. Ostwald, insbesondere in der Modifikation nach L. Ubbelohde oder H. Fikentscher (23a). H. Signer und K. Berneis (86) entwickelten ein Kapillarviskosimeter für kleine Strömungsgradienten. Eine Ausführung, in der man das Verdünnen im Viskosimeter selbst vornehmen kann, beschrieb K. Edelmann (21a). Eine Anleitung zur Eichung von Viskosimetern gab G. Schmidt (81a). Die Fehlerquellen und Korrekturen diskutierten E. Jenkel und G. Rehage (40). In der Industrie werden oft Kugelfallviskosimeter benutzt. Ihre Anwendung für Flüssigkeiten mit Viskositätsanomalien ist bedenklich, da diese häufig nicht als solche erkannt werden können. Viskosimeter mit rotierenden oder schwingenden Meßkörpern wurden von A. Wesp (101) und E. A. Hoff (36) beschrieben. Einen Überblick über die Meßmethodik zur Bestimmung des Molekulargewichts gab A. Weißberger in dem Werk: „Physical methods of organic Chemistry". Über die Theorie und Praxis der Viskosimetrie berichtet auch das Buch von H. Umstätter: „Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie".

Die Hochpolymeren

Die richtige Wahl der Meßmethode ist für die Auswertbarkeit der Messungen sicherlich wichtig. Größer sind aber häufig die Fehler, die auf der schlechten Reproduzierbarkeit der hochmolekularen Lösung selbst beruhen. „Über die Schwierigkeiten bei der Reinigung und Identifizierung von hochpolymeren Substanzen" berichtete H. Mark (54). Außer zufälligen Verunreinigungen können von der Herstellung der Hochpolymeren her noch Beschleuniger, Emulgatoren, Stabilisatoren vorhanden sein. Die verschiedenen Endgruppen, Molekulargewichtsverteilungen, die vielerlei möglichen Isomerien können die Viskosität der Lösungen um Größenordnungen variieren. Die von der Herstellung oder Fraktionierung noch anhaftenden Lösungsmittelreste können nur sehr schwer entfernt werden. Nach N. Grassie (31) kann z. B. Benzol aus Polystyrol und Polymethacrylsäuremethylester selbst durch tagelanges Erhitzen auf 100° C nicht ausgetrieben werden, dagegen leichter aus Polyvinylacetat (niedrigere Erweichungstemperatur). Nach H. Lohmann (52) können kleinste Mengen von Calciumverbindungen die Viskosität von 15%igen Lösungen von Acetylzellulose in Aceton auf das Achtfache erhöhen. Nicht nur chemische Unterschiede, auch die physikalische Vorbehandlung kann große Veränderungen der Viskosität der Lösungen bewirken, z. B. der Abbau des Kautschuks durch Walzen und Erhitzen, wie u. a. von H. Fikentscher und H. Mark (23b) und G. Gee (29) untersucht wurde.

Lösungsmittel, Solvatation, Temperaturkoeffizient

Erheblichen Einfluß hat das Lösungsmittel. Nach W. Philippoff (78) ist dies eine Folge der verschiedenen Solvatation. Diese beruht nach Wo. Ostwald und W. Moll (70a) vor allem auf der elektrischen Wechselwirkung (Dipole) von Lösungsmittel und gelöstem Stoff. In der letzten Arbeit findet man auch Angaben über die Größe und Bestimmung des Solvatationsgrades. Der Einfluß, den die Art des Lösungsmittels auf die Viskosität bezw. das Molekulargewicht hat, kann sehr beträchtlich sein. Nach P. Doty, R. F. Steiner und O. A. Trementozzi (19a) errechnet man für das Molekulargewicht (M_n) z. B. von Polystyrol in Toluol 4500000, in Butanon 1100000, in Dioxan 650000. Nach Acetylierung erhielten sie in allen drei Lösungsmitteln M_n 650000. Die Verfasser nahmen an, daß die Assoziationseffekte auf endständigen Hydroxylgruppen beruhten. A. B. Benoit (6) fand für das Molekulargewicht von Polystyrol osmometrisch in Toluol 130000, in Methyläthylketon 270000. P. Doty, H. Wagner und S. Singer (19b) erhielten für eine mittlere Fraktion eines Polyvinylchlorids in Cyclohexanon 99000, in Butanon 117000, in Dioxan 210000. Beim Erhitzen sank der Wert in Dioxan auf den Wert in Cyclohexanon herab. Die Autoren nahmen eine Assoziation im „schlechten" Lösungsmittel Dioxan an. E. Steurer (91) erhielt für das Molekulargewicht von Äthylzellulose in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, *m*-Kresol und Benzylalkohol M_n 48100, in anderen Lösungsmitteln ein M_n, das um einen bestimmten Faktor höher war (Cyclohexan 2,3, Toluol 2,9, in *m*-Xylol und Benzol 3,8). Der Verfasser schloß daraus auf Assoziationserscheinungen. Der Temperaturkoeffizient $\frac{[\eta]\ 40°}{[\eta]\ 10°}$ ist für gute Lösungsmittel 0,81—0,83, für assoziierende 0,66—0,74. E. Jenckel und G. Rehage (40) maßen die Viskosität von Polystyrol in guten (Toluol) und schlechten Lösungsmitteln (Oxalsäure- und Malonsäurediäthylester) für Konzentrationen von 2,5—80 g/l im Temperaturbereich von 20—90° C. Ihre wichtigsten Ergebnisse sind: $[\eta]$ ist um so größer, je besser das Lö-

sungsmittel, je größer seine Lösungsfähigkeit ist. $[\eta]$ nimmt mit der Konzentration um so steiler zu, je besser das Lösungsmittel ist. Der Temperaturkoeffizient $d[\eta]/dT$ ist meist negativ, in schlechten Lösungsmitteln kann er null oder positiv werden. Den Zusammenhang zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität, dem Molekulargewicht und der Übergangstemperatur zweiter Ordnung (Einfriertemperatur) von Polystyrol untersuchten T. G. Fox und P. I. Flory (25a). Nach H. Staudinger und H. Hellfritz (89) ist der Temperaturkoeffizient $\eta_{sp}\,60°/\eta_{sp}\,20°$ für gute Lösungsmittel (z. B. Cyclohexan für Polyisobutylen) etwa 1,0, für schlechte Lösungsmittel erheblich größer (z. B. in Benzol 5,7). Die Güte des Lösungsmittels kann man auch aus der Neigung der Geraden bestimmen, die man erhält, wenn man p/c (p = Osmotischer Druck) gegen c aufträgt. Je steiler die Gerade, desto besser das Lösungsmittel. H. M. Spurlin, A. F. Martin und H. G. Tennent (87) fanden auch Geraden, wenn sie $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gegen c auftrugen. Sie erhielten in dieser Darstellungsweise für das schlechteste Lösungsmittel die steilste Gerade (z. B. Benzol für Äthylzellulose). Einen starken Anstieg der Viskosität mit der Temperatur fand K. Boedeker (9) für Alkylphenolpolyglykoläther, ähnlich wie für Methylzellulose in Wasser. A. Münster (67) gab thermodynamische Messungen und Überlegungen zur Frage des Vorzeichens des Temperaturkoeffizienten der Viskosität bezw. der Solvatation.

Lösungsmittelgemische

Bekanntlich kann die Viskosität einer Lösung stark verändert werden bei Zusatz kleiner Mengen eines anderen Lösungsmittels. Wie A. R. Kemp und H. Peters (45) feststellten, wird die Viskosität einer Kautschuklösung in Benzol durch wenige Prozente Äthylalkohol stark verringert, auch im Gebiet kleinster Solkonzentration. Für Polystyrol fanden S. R. Palit, G. Colombo und H. Mark (71) in Aceton-Methylcyclohexangemischen (40:60) für $[\eta]$ ein Maximum, ebenso in der p/c-Kurve und der Dissymetrie der Lichtstreuung. Sie schlossen daraus, daß die gelöste Einheit bei dieser Lösungsmittelzusammensetzung seitlich am weitesten ausgebreitet ist. V. A. Kargin und A. Stepanova (43) fügten zu einer Lösung von Acetylzellulose in organischen Lösungsmitteln wenig Wasser. Der osmotische Druck sank sogleich auf einen konstanten Wert, die Viskosität erreichte erst im Laufe mehrerer Tage einen Endwert, der das Zehnfache des ursprünglichen Wertes betrug. I. W. Clarke (13) löste Polyvinylchlorid in Cyclohexanon und verdünnte mit Methyläthylketon. Weiter stellte er eine Lösung mit dem zweiten Lösungsmittel her und verdünnte mit dem ersten. Die Viskositätswerte der chemisch identischen Lösungen waren verschieden und näherten sich erst nach vier Wochen einander. H. Erbring (22) fand bei der Untersuchung der Benzyl- und Acetylzellulose verschiedene Viskositäten für chemisch identische Lösungen, wenn die Komponenten der Lösungsmittelgemische in verschiedener Reihenfolge zugegeben wurden oder wenn niedriger konzentrierte Lösungen eingeengt wurden. Er schloß daraus, daß die Makromoleküle mit abnehmender Güte des Lösungsmittels oder zunehmender Konzentration größere Aggregate bilden, deren Gleichgewichtseinstellung aber lange Zeit erfordert.

Alterung

Diese Befunde leiten über zu einem anderen Problem: der Zeitabhängigkeit der Viskosität. D. I. Mead und R. M. Fuoss (57) maßen die Viskosität von Polyvinylchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln. In Mesityloxyd und Methylamylketon nahm die Viskosität täglich um 0,2% zu (in 140 Tagen 10%), in Chlorbenzol täglich um 2% ab. Weitere Beispiele für die zeitliche Änderung der Viskosität findet man bei W. Philippoff. Vorsichtige Forscher wie H. Fikentscher und H. Mark (23b) lagerten ihre Kautschuklösungen sechs Wochen und bestimmten erst dann ihre Viskosität. In der Praxis wird man einen Kompromiß schließen müssen zwischen der Zeit, die für die Einstellung des Lösungs (Solvatations)-Gleichgewichts erforderlich ist und der Zeit, in der eine Veränderung des Hochpolymeren (z. B. durch Oxydation) oder des Lösungsmittels (insbesondere bei Chlorkohlenwasserstoffen) stattfindet.

Konzentrationen über 1%

Für die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration wird in der Technik die Formel von H. Fikentscher (23a)

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75k^2}{1 + 1{,}5\,kc} + k\right) c$$

viel angewandt.
Sie gilt für einen großen Konzentrationsbereich, unterhalb 1% wird sie nach Angaben des Autors ungenau. In Abhängigkeit vom angewandten Lösungsmittel ergeben sich für k Abweichungen bis zu 15%. Für ionisierte Moleküle ist sie nicht gültig. Die Konstante k multipliziert mit 1000, der sogenannte „K-Wert" („Eigenviskosität") hat sich bewährt zur technischen Kontrolle der Fabrikation und zur ersten Orientierung über die Verwendbarkeit hochmolekularer Stoffe. Harze haben z. B. einen k-Wert von etwa 20, Lackrohstoffe 40—60, plastische Massen, Kunstseide, Filme 80—100, Naturstoffe wie Baumwolle und Kautschuk größer als 150. K. Stöckhert (92) teilte die k-Werte von Polyvinylchlorid mit. A. B. Bestul, H. V. Belcher, F. A. Quinn und C. B. Boyant [7] polymerisierten GR-S Kautschuk bei 50° C und 5° C und bestimmten die Viskosität der in Methylnaphtalin gelösten Polymerisate in dem weiten Konzentrationsbereich von 0,25% bis 90% unter verschiedenen Bedingungen. Die Erniedrigung der Polymerisationstemperatur bewirkt bei niederen Konzentrationen ein normales Fließen nach Newton. Eine kritische Auswertung einer großen Zahl von Viskositäts-Konzentrationsformeln kolloider Lösungen gaben H. L. Bredée und I. de Booys (12).

Konzentrationen unter 1%

Während für technische Zwecke meist höher konzentrierte Lösungen verwandt werden, zeigte es sich bei wissenschaftlichen Untersuchungen, daß man in verdünnten Lösungen einfachere Verhältnisse vorfindet. In Lösungen z. B. über 1% üben die gelösten Moleküle noch erhebliche Kräfte aufeinander aus. Erst unterhalb z. B. 0,1% kann man sie als voneinander unabhängig betrachten. Dieser Konzentrationsbereich ist natürlich für jede Stoffklasse und für jeden Molekulargewichtsbereich verschieden. Die Messung sehr verdünnter Lösungen wird meist vermieden. Man zieht es vor, bei höheren Konzentrationen zu messen und dann rechnerisch oder graphisch auf die Konzentration $c = 0$ zu extrapolieren. G. V. Schulz und F. Blaschke (84) stellten dafür eine viel benutzte Gleichung auf. A. Wissler (102) gelang es, eine Formel mit nur einer Konstanten zu entwickeln, die von sehr verdünnten Lösungen bis zu konzentrierten ($\eta_{rel} = 11$) gültig ist. Häufig ist mit guter Näherung eine Formel von der allgemeinen Form:

$$[\eta] = \frac{n}{c}\left[\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{n}} - 1\right]$$

gültig.

Für n wird eine Zahl zwischen 2 und 8 eingesetzt, z. B. 3 von F. Löpelmann (53) für Polyamide in m Kresol oder 8 von C. H. Lindsley (51) für Nitrozellulose.

H. Staudinger fand, daß die Funktion

$$Z_\eta = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (c = g/lit.)$$

eine charakteristische Konstante für hochmolekulare Stoffe ist. In den USA wurde von E. O. Krämer die analoge Funktion $[\eta]$ entwickelt, intrinsic viscosity (Grundviskosität) (siehe Nomenklatur). A. Matthes (55a) zeigte, daß die beiden Funktionen für $c = 0$ identisch werden, daß aber $[\eta]$ bei endlichen Konzentrationen schneller zum Endwert konvergiert. Da $[\eta]$ sich in der internationalen Literatur durchgesetzt hat, soll es auch hier verwandt werden und andere Angaben darauf umgerechnet werden ($Z_\eta \cdot 10 = [\eta]$). A. Matthes ermittelte auch eine Umrechnungsformel für $[\eta]$ und die Konstante k von Fikentscher: $[\eta] = 2{,}31\ (75\ k^2 + k)$. Nach I. Hengstenberg und G. V. Schulz (35b) ist die Beziehung für Polystyrol $[\eta] = 2{,}45\ k^2$.

Trägt man $\frac{\eta_{sp}}{c}$ gegen c als Abszisse auf, so erhält man annähernd eine Gerade, deren Schnitt mit der Ordinaten $[\eta]$ ergibt. In vielen Systemen zeigte es sich aber, daß bei kleinen Konzentrationen (z. B. 0,5 g/100 cm³) die Gerade abbiegt, so daß eine lineare Extrapolation auf $c = 0$ unzulässig wird. M. L. Huggins fand empirisch, daß die Beziehung: $\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 \cdot c$ den Verlauf der Kurve gut wiedergibt. D. I. Streeter und R. F. Boyer (93) gaben einen eingehenden praktischen und theoretischen Vergleich der Gültigkeit der Gleichung von M. L. Huggins und anderer Gleichungen von H. Staudinger und A. F. Martin für Polystyrol in guten (Benzol, Chloroform) und schlechten Lösungsmitteln (Dekalin, Aethyllaurat) bis herab zu Konzentrationen von 0,125 g/100 cm³. Nach W. R. Moore (64) reicht die Gleichung von Huggins nicht aus. Seine Viskositätsmessungen von verdünnten Lösungen von Nitrozellulose in homologen Reihen von Estern lassen sich wiedergeben durch die Gleichung:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = A + Bc + Cc^2$$

$A = [\eta]$, $B =$ Anfangsneigung der Geraden. W. Kern, H. Kämmerer, G. Dall'Asta und R. Dieck (46) fanden bei der Untersuchung von fraktionierten p Kresol-Formaldehydharzen, daß die Kurve, die man beim Auftragen von η_{sp}/c gegen c erhält, bei sinkender Konzentration linear abfällt, bei kleinsten Konzentrationen (0,2 g/100 cm³) aber wieder stark ansteigt. Sie erhielten also eine Minimumkurve. W. R. Moore und I. Russell (64b) fanden im System Acetylzellulose-Pyridin bei einer Konzentration von 0,1 g/100 ml einen steilen Abfall für η_{sp}/c. Einen nichtlinearen Verlauf der Kurve bei kleinen Konzentrationen findet man in der Literatur häufig, ebenso den analogen Fall bei osmometrischen Messungen (reziproker Verlauf der Kurve). Meist wird der Effekt auf Meßfehler zurückgeführt oder gar nicht beachtet. Danach wäre $[\eta]$ in vielen Fällen nur eine konventionelle, für einen bestimmten Konzentrationsbereich definierte Größe.

Molekulargewicht und Viskosität nach H. Staudinger

H. Staudinger stellte vor 20 Jahren die Beziehung auf:

$$Z_\eta = K_m \cdot P = K_{aq} \cdot n$$

$P =$ Polymerisationsgrad, $n =$ Kettengliederzahl, K_m, K_{aq} sind Konstanten, die an niedermolekularen Gliedern einer homologen Reihe z. B. kryoskopisch bestimmt wurden. In der internationalen Formulierung lautet die Gleichung: $[\eta] = k \cdot M$. Damit zeigte er zum erstenmal durch kühne Extrapolation um Zehnerpotenzen, daß z. B. Zellulose, Kautschuk und viele synthetische Polymere hochmolekulare Verbindungen darstellen, also „Makromoleküle" sind. Mit der Zeit wurde von der Schule von Staudinger ein umfangreiches Material hierzu beigetragen. Durch Vergleich mit osmometrischen Messungen stellte es sich aber bald heraus, daß die Gleichung häufig nur Annäherungswerte liefert, ja sogar in manchen Fällen (Polyvinylverbindungen, Polymere mit sehr hohem M) um Größenordnungen zu niedrige Molekulargewichte ergibt. Von den vielen kritischen Stimmen seien hier nur K. H. Meyer (62) und Th. Svedberg (95) genannt. Für manche, anscheinend gestreckte Moleküle erwies sich die lineare Beziehung von H. Staudinger weiterhin brauchbar, z. B. für Zellulose (von mittlerem Polymerisationsgrad), für Polystyrol (unter bestimmten Polymerisationsbedingungen hergestellt). Für Polyvinylchlorid gaben D. I. Mead und P. M. Fuoss (57) eine lineare Beziehung, ebenso A. Matthes (55b) und H. Staudinger und H. Jörder (89) und H. Schnell (90) für Polyamide. In vielen anderen Fällen war aber die Abweichung bedeutend. H. Staudinger führte diese auf eine Verzweigung der Moleküle zurück und formulierte: Mosmometrisch zu M viskosimetrisch = Verzweigungsgrad. Verzweigte Moleküle haben eine niedrigere Viskosität als unverzweigte. G. V. Schulz (83b) wies allerdings nach, daß unverzweigte und verzweigte Paraffine die gleiche Viskosität in Lösung haben, wenn die Seitenketten kleiner als die Hauptketten sind. Immerhin war diese Theorie nach W. Graulich und W. Becker (32) leitend bei der Entwicklung der Butadien-Styrol-Copolymerisate (Buna S). Je kleiner der viskosimetrische Verzweigungsgrad, desto besser war die technische Eignung des synthetischen Kautschuks. V. Garten und W. Becker (28) gaben als Verzweigungsgrad für Naturkautschuk 3,37, für Buna S_3 etwa 8. Sie bemerken allerdings, daß man sich unter diesen und noch höheren Verzweigungsgraden schwer etwas vorstellen könne. Die Verfasser schließen, daß man außer der Verzweigung eine Verknäulung annehmen müsse.

Molekulargewicht und Viskosität nach W. Kuhn

1936 stellte W. Kuhn (50a) unter Berücksichtigung der Valenzwinkelungen und der Annahme praktisch freier Drehbarkeit für Fadenmoleküle die lose Knäuelgestalt fest (Gestaltsisomerie), Aus statistischen Überlegungen leitete er die Formel ab: $[\eta] = k \cdot M^a$, wobei er für a Werte von 0,5 bis 0,9 berechnete. Von R. Houwink (38) und einer Reihe anderer (z. B. Mark) wurde die Gültigkeit dieser Gleichung nachgewiesen, z. Teil auch auf Grund von Messungen von Staudinger selbst und seiner Schule.

Fraktionierung

Eine Voraussetzung der Bestimmung der Konstanten a und k der Kuhnschen Gleichung ist die Fraktionierung der hochpolymeren Stoffe. Diese wird meist so vorgenommen, daß die hochmolekulare Substanz gelöst, durch langsame Zugabe eines Nichtlösers in kleinen Anteilen wieder ausgefällt wird. In der Praxis ist das eine langwierige, umständliche Methode. H. A. Wannow und Fr. Thormann (100a) beschrieben dieses Verfahren für Zellulose. Schneller und einfacher ist das Verfahren der fraktionierten Lösung, das O. Fuchs (27) zu einer Schnellmethode ausarbeitete. Häufig ist es allerdings fraglich, wodurch sich die einzelnen Fraktionen unterscheiden. Vorausgesetzt wird, daß die höhermolekularen Fraktionen weniger löslich sind als die niedermolekularen. Außer dem Molekulargewicht spie-

len kleine chemische Unterschiede wie z. B. Endgruppen oder eingebaute Fremdmoleküle eine erhebliche Rolle. H. A. Wannow (100b) fand Unterschiede im Stickstoffgehalt verschiedener Fraktionen der Nitrozellulose. Der Einfluß des Veresterungsgrades war u. U. größer als derjenige des Molekulargewichtes. F. Zapf (104) fand bei der Fraktionierung von Zellstoffnitraten zwei verschiedene Komponenten, während Baumwollnitrate einheitlich waren. Nach Yanko (103) zeigten die Fraktionen des GR-S Unterschiede des Styrolgehaltes bis zu 1%. B. B. Mc Lean (56) und Mitarbeiter entwickelten eine Methode, um diese Fehler durch geeignete Polymerisationsbedingungen zu eliminieren. Eine Theorie der fraktionierten Fällung wurde von G. V. Schulz u. a. Autoren (Münster) gegeben, eine kritische Übersicht gaben D. R. Morey und I. W. Tomblyn (65).

Bestimmung der Konstanten k und a in Formel $[\eta] = k \cdot M^a$

Nach H. A. Stuart (94a) hängt die Größe des Exponenten a in der Gleichung von W. Kuhn ausschließlich von der Form des Moleküls ab. Sind starke innermolekulare Kräfte vorhanden, so wird a verkleinert (Knäulung). Werden diese teilweise abgesättigt (z. B. durch Solvatation) oder ist die freie Drehbarkeit der Kettenglieder sterisch behindert, so wird a vergrößert, das Molekül wird gestreckt. Die Konstante k hängt außer von der Form des Moleküls und der Verteilungskurve der Molekulargewichte auch noch von der molekularen Wechselwirkung ab. Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit von a und k erwartet der Autor weitere Aufschlüsse.

Eine große Zahl von Arbeiten verschiedener Autoren befaßt sich mit der Bestimmung von a und k, beziehungsweise mit den Faktoren, von denen diese Größen abhängen. Entgegen den Ergebnissen von W. I. Badgley und H. Mark (1), nach denen für das System Zelluloseacetat/Aceton weder die Beziehungen von Staudinger noch von Kuhn galten, fanden H. I. Philipp und C. F. Bjork (77) für das gleiche System eine Kuhnsche Beziehung mit $k = 0{,}897 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}90$ (für $M = 11{,}6 - 115 \cdot 10^3$ und 25° C). Für Polyäthylen in Xylol fand I. Harris (33) $k = 1{,}35 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}63$ (für M_n 1,3 — 76 · 10^3 bei 75° C). Nach A. M. Gessler und A. F. Sayko (30) galt für Polyisobutylen gelöst in Diisobutylen die Beziehung $[\eta] = 3{,}18 \cdot 10^{-5} \cdot M^{1{,}0}$ (für M = 12 000 bei 20° C). Für Perbunan gaben sie an: $k = 4{,}9 \cdot 10^{-4}$ und $a = 0{,}64$ (in Benzol bei 20° C für M = 10 000). R. C. Houtz (37) fand für Polyacrylnitril (Orlonfaser) $k = 1{,}75 \cdot 10^{-3}$ und $a = 0{,}66$. K. Dialer und W. Stabentheimer (17a) erhielten für Polyvinylacetat in Aceton für unfraktioniertes Material $k = 0{,}99 \cdot 10^{-4}$, für fraktioniertes $k = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, für a in beiden Fällen 0,75. G. Meyerhoff und G. V. Schulz (63) untersuchten Polymethacrylsäuremethylester vom Molekulargewicht 10^4 bis 10^7 in verschiedenen Lösungsmitteln. Für Chloroform fanden sie: $k = 4{,}85 \cdot 10^{-5}$, $a = 0{,}80$, für Benzol: $k = 8{,}35 \cdot 10^{-5}$, $a = 0{,}73$, für Aceton: $k = 3{,}90 \cdot 10^{-5}$, $a = 0{,}76$. H. P. Frank und I. W. Breitenbach (26a) polymerisierten Polystyrol bei 20 — 140° C und fraktionierten ihre Produkte. Mit steigender Polymerisationstemperatur nahm k von $9{,}3 \cdot 10^{-7}$ bis $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ zu, a nahm ab von 0,93 auf 0,76. In einer weiteren Arbeit (26b) zeigten sie, daß bei zunehmender Fraktionierung von Polystyrol k abfällt (k unfraktioniert = $14{,}2 \cdot 10^{-7}$, fraktioniert: $7{,}0 \cdot 10^{-7}$, a in beiden Fällen = 0,93 in Toluol bei 20° C). C. E. Bawn, R. F. I. Freeman und A. R. Kamaliddin (4) bestimmten für Polystyrol (fraktioniert, $M = 72 - 1600 \cdot 10^3$) die Konstanten $k \cdot 10^4$ und den Exponenten (a) für verschiedene Lösungsmittel: Benzol (1,13, 0,73), Chloroform (1,12, 0,73), Toluol (1,34, 0,71), Äthylbenzol (1,76, 0,68), Methyläthylketon (3,05, 0,60) · k gegen a aufgetragen gab eine Gerade unabhängig von M. Wenn die Verfasser zu dem Lösungsmittel Toluol Nichtlöser (Heptan oder Methanol) zusetzten, sank a und erreichte im Fällungs (Trübungs)-punkt den Wert 0,5. Diskussion von Theorien von Debye -Bueche und Kirkewood-Riseman, die eine Abnahme von a mit wachsendem M forderten. D. C. Pepper (74) zeigte, daß man die Angaben verschiedener Autoren für Polystyrol in Benzol für den weiten Bereich von M: 1000 bis 2 000 000 zusammenfassen kann in folgenden Zahlen: k (fraktioniert): $2{,}7 \cdot 10^{-6}$, (unfraktioniert): $4{,}37 \cdot 10^{-6}$, $a = 0{,}66$. R. L. Johnson und R. D. Wolfangel (42) untersuchten die Polymerisation von Butadien bei Temperaturen von +50 bis −20° C und Umsätzen von 74 — 27% und fraktionierten ihre Produkte. Bei sinkender Polymerisationstemperatur und Umsätzen sank k von 72,5 auf 10,6 (· 10^{-4}), a stieg von 0,45 auf 0,67 (zugleich mit Erhöhung des trans 1,4 Anteils).

In dieser Arbeit findet man noch folgende Zahlen anderer Autoren ($k \cdot 10^4$, a): GR—S (5,5, 0,66), Polybutadien (mit Natrium polymerisiert): (11,0, 0,62), Polyacrylnitril: (4,9, 0,64), Neopren GN: (5,0, 0,615), Polyisobutylen: (3,6, 0,64), Naturkautschuk: 5,0, 0,667). Offenbar steigt auch hier die Kautschukqualität mit sinkendem k und steigendem a. B. Baysal und A. V. Tobolsky (5) untersuchten das System: Polymethylmethacrylat — Chloroform bei 20° (25°) und fanden für a : 0,80, für k: unfraktioniert: $2{,}52 \cdot 10^{-3}$, fraktioniert: $1{,}91 \cdot 10^{-3}$. Das Verhältnis der beiden k-Werte soll nach ihrer Theorie 1,35 sein.

K. Überreiter, H. J. Orthmann und G. Sorge (97d) fraktionierten Polyäthylen und bestimmten die Konstanten: $k = 3{,}378 \cdot 10^{-4}$, $a = 0{,}738$ bei 70° C in Dekalin für M = 2600 bis 35 000.

In der Tabelle sind die Zahlenwerte des Kapitels „Bestimmung der Konstanten k und a" noch einmal zusammengefaßt. Wie man sieht, streuen die Werte der Konstanten auch bei ein und demselben Stoff stark. Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungstypen sind kaum festzustellen. Das Dipolmoment spielt wohl eine Rolle.

Beim Polystyrol liegt k zwischen 10^{-6} und 10^{-4}, in guten Lösungsmitteln a zwischen 0,93 und 0,66. Nach B. L. Johnson und R. D. Wolfangel (42b) fällt der Exponent a proportional mit dem Zusatz von Divinylbenzol von 0,92 auf 0,5. Also ist a ein Maß für die Vernetzung der Polystyrolmoleküle. Wenn die Messungen der verschiedenen Autoren nicht vergleichbar sind, so liegt das wohl an dem verschiedenen Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe oder an Unterschieden der Polymerisationsbedingungen. Immerhin kann man in der Tabelle einige Regelmäßigkeiten erkennen. k ist für unfraktionierte Polymere immer größer als für fraktionierte. In guten Lösungsmitteln ist k kleiner und a größer als in schlechten. a und k verhalten sich hier umgekehrt proportional. Bei niederen Polymerisationstemperaturen und kleinerem Umsatz ist k kleiner und a größer als bei hoher Temperatur und hoher Ausbeute. Bei der Entwicklung von synthetischem Kautschuk ergab sich, daß die mechanischen Eigenschaften um so günstiger waren, je mehr sich a dem entsprechenden Wert von Naturkautschuk (0,667) näherte.

Außer den experimentellen Bedingungen sind aber auch die theoretischen Ansätze zu verfeinern. Nach P. J. Flory und Mitarbeitern (24a, 49) genügt der Ansatz von W. Kuhn nicht mehr. Sie schlagen folgende Gleichung vor:

$$[\eta] = k \cdot M^{1/2} \alpha^3$$

Für Polyisobutylen und Polystyrol zeigten sie, daß in dieser Gleichung k unabhängig vom Lösungsmittel und nur wenig abhängig von der Meßtemperatur ist. k ist weiter unabhängig vom Molekulargewicht, z. B. beim

Die Konstanten k und a in der Formel $[\eta] = k \cdot M^a$

Nr.	Polymere	Lösungsmittel	$k \cdot 10^4$	a	Bemerkungen
4	Polystyrol	Benzol	1,13	0,73	
	,,	Chloroform	1,12	0,73	
	,,	Toluol	1,34	0,71	
	,,	Äthylbenzol	1,76	0,68	
	,,	Methyläthylketon	3,05	0,60	
26a	Polystyrol	Toluol	0,0093	0,93	bei + 20° polymerisiert
	,,	,,	0,13	0,76	bei + 120° polymerisiert
26b	,,	,,	0,0142	0,93	unfraktioniert
	,,	,,	0,007	0,93	fraktioniert
74	Polystyrol	Benzol	0,027	0,66	fraktioniert
	,,	,,	0,0437	0,66	unfraktioniert
97a	Polyäthylen	Dekalin	3,378	0,738	
33	,,	Xylol	1,35	0,63	
(42)	Polyisobutylen		3,6	0,64	
42	Polybutadien-Misch-polymerisat		72,5	0,45	+ 50° p., Ums.: 74%
			6,5	0,67	+ 50° p., Ums.: 27%
			10,6	0,63	− 20° p., Ums.: 65%
17a	Polyvinylacetat	Aceton	0,99	0,75	fraktioniert
	,,	,,	1,26	0,75	unfraktioniert
5	Polymethylmethacrylat	Chloroform	25,2	0,80	unfraktioniert
	,,	,,	19,1	0,80	fraktioniert
63	,,	Chloroform	0,485	0,80	
	,,	Benzol	0,835	0,73	
	,,	Aceton	0,390	0,76	
77	Zelluloseacetat	Aceton	0,897	0,90	
32a	Polytrifluorchloräthylen	Chlorbenzotrifluorid	1,71	0,77	
37	Polyacrylnitril		17,5	0,66	
(42)	,,		4,9	0,64	
(42)	GR-S-Kautschuk		5,5	0,66	
(42)	Neopren GN		5,0	0,615	
(42)	Naturkautschuk		5,0	0,667	
17b	Polyvinylpyrrolidon		64,5	0,58	
82	,,	Wasser	1,4	0,70	
	,,	10% NaCl in Wasser	3,38	0,63	

Polystyrol zwischen $M = 4 - 320 \cdot 10^3$. Die Theorie von Kirkwood und Riseman verlangt hier eine Abnahme von k mit M um einen Faktor 10 oder mehr.

In α ist außer thermodynamischen Faktoren die Wechselwirkung der einzelnen Kettenglieder mit sich selbst bzw. ihrer Umgebung enthalten.

Molekulargewichtsverteilungskurve, M_n und M_w

Schon lange nahm man an, daß für die technische Verwendbarkeit von Hochmolekularen außer dem Durchschnittsmolekulargewicht auch das Verhältnis der nieder- und hochmolekularen Anteile wichtig ist, das besonders deutlich in der Verteilungskurve zum Ausdruck kommt. H.A. Wannow (100c) gab einen Bericht über die „Bestimmung der Polymolekularität hochmolekularer Stoffe (mit besonderer Berücksichtigung der Zellulose)". V. Garten und W. Becker (28) verglichen die Verteilungskurven von Naturkautschuk und Buna S_3. Für ersteren erhielten sie eine breitere, symmetrischere Verteilungskurve durch Fraktionierung und Bestimmung des Molekulargewichts der einzelnen Fraktionen. Eine direkte Bestimmung der Kurve ist möglich mit Hilfe der Ultrazentrifuge. Da diese Verfahren zu umständlich, bzw. zu teuer sind, versuchte man sie abzukürzen oder zu umgehen. G. V. Schulz (83c) bestimmte das durchschnittliche Molekulargewicht osmometrisch und weiter das Molekulargewicht einer obersten und untersten Fraktion und konstruierte daraus die Verteilungskurve. E. I. Meehan (59) berechnete die Molekulargewichtsverteilung von GR−S aus der Viskosität und den Werten für die Merkaptanaufnahme. In derselben Zeitschrift findet man weitere Methoden zur indirekten Bestimmung der Kurve. D. Cleverdon und D. Laker (14a) wiesen auf eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Fraktionierung hin: die aufeinanderfolgenden Fraktionen von Polystyrol haben verschiedene Verteilungskurven. D. Cleverdon (14b) schloß für Polystyrol, daß die großen Moleküle um so stärker geknäult sind, je größer der Prozentsatz kleiner Moleküle ist. W. Philippoff zeigte in seinem Buche und anderen Veröffentlichungen, daß die Fließkurve bei größerer Polydispersität flacher verläuft. F. Breazeal (11) leitete aus dieser Beobachtung eine Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung ab.

Schon 1935 stellten E. O. Krämer und W. D. Lansing fest, daß die erheblichen Unterschiede, die man bei der Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden erhält, nicht etwa auf Meßfehlern beruhen, sondern grundsätzlicher Art sind. Mit kryoskopischen, ebullioskopischen, osmometrischen Methoden, durch Endgruppenbestimmung u. a. chemische Methoden erhält man M_n = number average = Zahlenmittel. Gemessen wird hier direkt die Zahl der Moleküle. Das rechnerische Gewicht, die Bedeutung der kleinen Moleküle überwiegt daher, auch wenn sie, nach Gewichtsprozenten berechnet, in der Minderheit sind. Das umgekehrte ist der Fall bei der Bestimmung des Molekulargewichts mit der Ultrazentrifuge (in Verbindung mit Diffusionsmessungen) oder durch Lichtstreuung (M_w = weight average = Gewichtsmittel, bzw. M_z). Das auf diese Weise erhaltene Molekulargewicht wird vor allem durch die großen Moleküle bestimmt, die Wirkung der kleinen verschwindet hier. Erfahrungsgemäß ist M_w

immer größer als M_n. Bei synthetischen Polymeren findet man häufig das Verhältnis $M_w/M_n = 2$. Die Größe $U = M_w/M_n - 1$ wird als Uneinheitlichkeitsfaktor bezeichnet. Nur für einheitliche Fraktionen ist $M_w = M_n$, also $U = 0$. I. Hengstenberg und G. V. Schulz (35b) gaben eine Theorie dieser Verhältnisse.

M. Wales, F. T. Adler und K. E. von Hold (99) untersuchten experimentell und theoretisch Lösungen von Polyisobutylen, Polystyrol und Zelloluseacetat und fanden für unfraktionierte Polymere das Verhältnis $M_n : M_w : M_z = 1 : 2 : 3$. Dort findet man auch weitere Literatur. H. A. Wannow (100d) zeigte für Zellulose die praktische Anwendung und Berechnung von M_w und M_n. E. H. Merz, L. E. Nielsen und R. Buchdahl (60) fraktionierten Polystyrol und untersuchten die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen. Alle mechanischen Eigenschaften tendieren bei niedrigem Molekulargewicht nach Null, wachsen mit ihm stark an und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert. Oberhalb dieses Grenzwertes ist die Form der Verteilungskurve unwesentlich. Darunter ist die Festigkeit vor allem von M_n abhängig, M_w hat geringen Einfluß. Durch geringe Beimengung von Niederpolymeren wird M_n stark gedrückt, durch ihre Entfernung wäre eine wesentliche Verbesserung der Festigkeit zu erwarten. H. R. Jacobi (39) wertete diese Arbeit neu aus.

Anorganische Makromoleküle

Auch für anorganische Makromoleküle fadenförmiger Gestalt gelten ähnliche Gesetzmäßigkeiten. F. Patat und F. Kollinsky (73) zeigten dieses für Phosphornitrilchlorid, H. Krebs und W. Morsch (48) für das schwarze Selen, I. Duclaux (20) für anorganische kolloide Hydroxyde. Ein besonderes Kapitel würde eine eingehende Betrachtung der Viskosität von Makromolekülen in wäßriger Lösung erfordern. B. Jirgensons (41) untersuchte das kolloidchemische Verhalten des Polyvinylpyrrolidons und fand in Wasser — Propanolgemischen ein Maximum und ein Minimum in Abhängigkeit vom Propanolgehalt. K. Dialer und K. Vogler (17b), W. Scholtan (82), I. Hengstenberg und E. Schuch (35a) bestimmten das Molekulargewicht derselben Substanz mit Hilfe des osmotischen Druckes, mit der Ultrazentrifuge und durch Lichtstreuung und gaben quantitative Beziehungen zur Viskosität der Lösung. G. Schmidt (81b), D.T.F. Pals und I. I. Hermans (72) bestimmten die Viskosität von Pektinlösungen in Abhängigkeit vom p_H- und Salzgehalt und fanden für die η_{sp}/c Kurve ein Maximum. I. Pouradier und A. M. Venet (79) fraktionierten Gelatine und maßen die Viskosität der Fraktionen als Funktion des p_H. Sie schlossen aus ihren Versuchen, daß die Moleküle im isoelektrischen Punkt geknäult sind und sich in der Entfernung von diesem Punkte zunehmend strecken. A. Katchalsky, E. Eisenberg, O. Künzle und W. Kuhn (44) bestimmten die Viskosität und Trübung von Polyacryl- und Polymethacrylsäure in Abhängigkeit vom p_H. Sie schlossen aus ihren Messungen, daß die Moleküle in saurer Lösung stark geknäult sind und sich bei zunehmender Neutralisation strecken. Die Viskosität steigt dabei auf das hundertfache. Der Exponent a ist beim p_H 2—3 : 0,5, p_H 3—4 : ~ 1, p_H 4—8 : ~2. A. Dobry und F. Boyer-Kawenoki (18a) bestimmten die osmometrischen, viskosimetrischen und optischen Daten der Lösungen der Polyacrylsäure und schlossen, daß die daraus berechneten Zahlen für die Größe des Moleküls nicht miteinander vereinbar sind. Schon in 0,1% Lösung durchdringen sich die Molekülknäule. Wesentlich bei ionisierten Makromolekülen ist der „elektroviskose" Effekt, dessen Theorie A. Dobry (18b) gab. C.W. Tait, R. J. Vetter, J. M. Swanson und P. Debye (96) maßen die Viskosität und Lichtstreuung von Zellulosexanthat in Abhängigkeit vom Elektrolytzusatz. Die Grenzviskosität nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab entsprechend ihrer Ionenstärke. In Wasser sind die Komplexe größer und stäbchenförmig, in 6% Natronlauge kleiner und mehr geknäuelt. Die Berechnung der Teilchengröße aus der Viskosität nach Simba gibt größenordnungsmäßig dieselben Werte wie die Lichtstreuung.

Gestalt der Moleküle

Die makromolekulare Chemie bemühte sich von jeher, einen Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Größe bzw. Gestalt der gelösten Moleküle zu finden. G. V. Schulz (83b) zeigte am Beispiel des Polystyrols, daß man aus Viskositätsmessungen nicht auf eine Verzweigung schließen darf, wie es früher häufig geschah, wenn diese nicht auch durch andere, z. B. chemische Methoden nachgewiesen wurde. Nach W. Kern und M. L. Huggins nimmt er an, daß das verschiedene viskosimetrische Verhalten der Polystyrole in Abhängigkeit von ihrer Polymerisationstemperatur auf stereoisomeren Effekten beruht. Bei tiefer Temperatur bilden sich alternierende l und d Bindungen (relativ steife Moleküle), bei höherer Temperatur d—d und l—l Gruppierungen (stärkere Knäuelung). G. Bier (8a) untersuchte den Einfluß des Feinbaues der Moleküle auf ihr Viskositätsverhalten. Danach haben niedermolekulare Kettenmoleküle mit Doppelbindungen in trans-Form eine höhere, in cis-Form eine niedrigere Viskosität als die entsprechenden gesättigten Verbindungen. Weiter zeigte G. Bier (8b) durch Viskositätsmessungen an Distearaten des Glykols und von Hexandiolen, daß Sauerstoffkettenglieder die innere Beweglichkeit der Moleküle erhöhen, eine Knäuelung also begünstigen. H. Batzer (3) maß die Viskosität der Polyester der Bernsteinsäure, der Adipin- und Sebazinsäure. Die Moleküle sind wahrscheinlich unverzweigt. Trotzdem gilt nach seinen Berechnungen weder die Beziehung von Staudinger noch diejenige von Kuhn. A. W. Meyer (61) bestimmte den Einfluß der Polymerisationstemperatur auf die Struktur von Polybutadien. Bei sinkender Temperatur steigt $[\eta]$ und zugleich der 1,2 Anteil im Verhältnis zum 1,4 Anteil, wie durch Ultrarotabsorption bewiesen wurde. Durch Röntgenaufnahmen und dilatometrische Messungen anderer Autoren wurde bestätigt, daß bei tieferen Temperaturen gestrecktere Moleküle entstehen. H. Fikentscher (23a) u. a. Forscher nahmen an, daß die Viskosität proportional dem Quadrat der Molekülläge ist. A. Peterlin (76b) berechnete aus $[\eta]$ und der Sedimentationskonstanten die analoge Beziehung, daß die effektive Länge der Moleküle proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht ist (für Zelluloseacetat, Polystyrol und Amylosetriacetat). Er erhielt zugleich ein Maß für die Steifheit der Moleküle. Die zur Zeit bevorzugte Methode, die Größe und Form der Moleküle zu bestimmen, ist die Messung der Lichtstreuung H. A. Stuart (94b) gab eine umfassende Übersicht.

Viskositätsanomalien

Von den vielen Arbeiten über Viskositätsanomalien führten nur wenige zu quantitativen Aussagen zu unserem Thema. Hinsichtlich der Strukturviskosität (der Abnahme der Viskosität bei steigender Scherspannung) muß auf das Buch von W. Philippoff und die Arbeiten von Wo. Ostwald und seiner Schule verwiesen werden. Nach S. Peter (75) beruht die Strukturviskosität vor allem auf der Wechselwirkung der Teilchen, weniger auf hydrodynamischen Effekten. K. Edelmann (21b) maß die Viskosität von Nitrozellulose in Butylacetat und schloß aus der Gestalt der Fließkurve und der Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration und der Temperatur auf die Größe der Molekülknäuel. Hs. Nitsch-

mann und I. Schrade (69) fanden bei fadenziehenden Systemen mit langgestreckten Molekülen bzw. Molekülaggregaten eine Zunahme der Viskosität mit steigender Zugspannung pro Querschnittseinheit.

Viskosität von Schmelzen

Die Messung der Viskosität konzentrierter Lösungen leitet über zur Messung der Viskosität von Schmelzen. P. I. Flory (24b) zeigte, daß der Logarithmus der Viskosität von geschmolzenen Polyestern proportional der Wurzel aus ihrem Molekulargewicht ist (für M 200 — 10 000). T. G. Fox jr. und P. I. Flory (25) untersuchten diese Verhältnisse für Polyisobutylen. Umfassende Untersuchungen des Viskositätsverhaltens von Schmelzen hochmolekularer Stoffe führten W. Scheele mit T. Timm und anderen Schülern durch (80c). R. F. Boyer (10) maß die Viskosität der Schmelzen von Polyisobutylen und Polystyrol. Das Verhältnis der Reißfestigkeit zur Schmelzviskosität ging als Funktion des Molekulargewichts durch ein Maximum. Die Höhe, nicht die Lage des Maximums fällt mit steigender Heterodispersität stark ab. Die Reißfestigkeit ist von M_n, die Schmelzviskosität von M_w abhängig.

Höhere Strukturen

Im vorliegenden Referat wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß man in makromolekularen Lösungen häufig nicht Einzelmoleküle, sondern kleinere oder größere Aggregate annehmen muß. Gerade von Seiten der Kolloidchemie wurde dieser Tatbestand ständig betont. Trotzdem ging die Mehrzahl der Theorien von der Vorstellung von Einzelmolekülen aus. G. A. Hauser (34) und andere Forscher wiesen seit Jahrzehnten darauf hin, daß der Naturkautschuk aus zwei chemisch identischen, aber in der Struktur verschiedenen Modifikationen besteht, die sich u. a. durch ihre Löslichkeit in Aether unterscheiden. Jede Modifikation für sich gibt schlechte, beide vereint gute Vulkanisate. Es besteht ein Zusammenhang mit der Tröpfchengröße des Latex: größere Tröpfchen enthalten Kautschuk mit größerem Polymerisationsgrad. Trotz ihrer großen technischen und wissenschaftlichen Bedeutung sind diese Forschungen wenig beachtet worden. Erst in den letzten Jahren begegnet man in der angloamerikanischen Literatur dem Ausdruck „Mikrogel". Man versteht darunter ein dreidimensional verknüpftes Makromolekül. W. O. Baker (2) gewann das Mikrogel durch Fraktionieren und untersuchte es elektronenmikroskopisch. Er stellte strukturchemische und thermodynamische Überlegungen an. Nach A. I. Medallia und I. M. Kolthoff (58) kann man das Mikrogel aus GR-S nicht direkt durch Fraktionieren gewinnen. Die einzelnen Fraktionen unterscheiden sich eher nach dem Molekulargewicht als nach ihrem Vernetzungsgrad. Das Mikrogel ist vollkommen löslich in Benzol. Erst durch Mahlen und Erhitzen kann es in das unlösliche Makrogel überführt und als solches bestimmt werden. Bei einem Umsetzungsgrad von 85% fanden sie ein Maximum von $[\eta]$ und schlossen daraus, daß eine Vernetzung von langen gestreckten Makromolekülen eine Viskositätsverminderung bewirkt. L.E. Nielsen und Mitarbeiter (68) bestimmten für GR-S das Verhältnis von Sol- zu Gelkautschuk und vom 1,2 zum 1,4 Anteil in Beziehung zum Butadien/Styrolverhältnis. L. H. Cragg und J. A. Manson (15) vernetzten Polystyrol mit Divinylbenzol. Bei einem Divinylgehalt von 0,005% fanden sie für $[\eta]$ ein Maximum. Sie erklärten den Befund durch eine Mikrogelbildung nach Baker. (Siehe auch K. Ueberreiter 97 b).

An Hand eines großen experimentellen Materials verschiedener Formen zeigte Wo. Ostwald (70b), daß die Viskosität bei einem mittleren Dispersitätsgrad ein Maximum aufweist. Der ansteigende Ast der Kurve hat im allgemeinen eine S-Form und gehorcht einer Gleichung dritten Grades. Eine erste theoretische Erklärung dieser Beziehung vorgeschlagen in (66). Wo. Ostwald wies besonders darauf hin, daß es keine Eigenviskosität, allein durch die Konstitution des Moleküls bedingte Viskosität gibt. Das Lösungsmittel ist gleich beteiligt. Nicht das einzelne Teilchen, das System fließt.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß unsere Kenntnisse von den Makromolekülen durch Viskositätsmessungen in Verbindung mit anderen Meßmethoden in den letzten 10 Jahren bedeutend erweitert wurden. Das Molekulargewicht, bzw. -gestalt ist häufig keine Konstante, sondern eine Funktion mehrerer Faktoren. Außer dem Makromolekül sind höhere Struktureinheiten entscheidend für die Eigenschaften der Hochpolymeren.

Literatur

1) Badgley, W. I. und H. Mark, Physic. and Coll. Chem. **51**, 59—70 (1947).

2) Baker, W. O., Ind. Engng. Chem. **41**, 511—520 (1949).

3) Batzer, H., Makromol. Chem. **5**, 5—82 (1950).

4) Bawn, C. E., R. F. I. Freeman und A. R. Kamaliddin, Trans. Faraday Soc. **46**, 1107—1120 (1950).

5) Baysal, B. und A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci. **9**, 171—176 (1952).

6) Benoit, A. B., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **230**, 2024—2025 (1950).

7) Bestul, A. B., H. V. Belcher, F. A. Quinn und C. B. Boyant, Physic. Chem. **56**, 432—439, (1952).

8a) Bier, G., Makromol. Chem. **4**, 41—49 (1949).

8b) Bier, G., Makromol. Chem. **6**, 104—113 (1951).

9) Bödeker, K., Kolloid-Z. **94**, 161—163 (1941).

10) Boyer, R. F., J. Polymer Sci. **9**, 197—218, 289 bis 294 (1952).

11) Breazeal, F., J. Polymer. Sci. **3**, 141 (1948).

12) Bredée, H. L., und I. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31—43, 43—49 (1937), **91**, 39—46 (1940).

13) Clarke, I. W., Nature **164**, 450—451 (1949).

14a) Cleverdon, D. und D. Laker, J. appl. Chem. **1**, 2—6 (1951).

14b) Cleverdon, D., Nature, **167**, 196—197 (1951).

15) Cragg, L. H. und J. A. Manson, J. Polymer. Sci. **9**, 265—278 (1952).

16) Debye, P. und D. M. Büche, J. Chem. Phys. **16**, 573 (1948).

17a) Dialer, K. und W. Stabentheimer, Makromol. Chem. **2**, 271—278 (1948).

17b) Dialer, K., und K. Vogler, Makromol. Chem. **6**, 191—196 (1951).

18a) Dobry, A. und F. Boyer-Kawenoki, Makromol. Chem. **6**, 157—162 (1951).

18b) Dobry, A., Kolloid-Z. **125**, 43—44 (1952). — J. chim. phys. **47**, 402 (1950).

19a) Doty, P., R. F. Steiner und Q. A. Trementozzi, Ref. nach Kunststoffe **41**, 384 (1951).

19b) Doty, P., H. Wagner und S. Singer, J. Physic. and Coll. Chem. **51**, 32—57 (1947).

20) Duclaux, J., Makromol. Chem. **6**, 149—156 (1951).

21a) Edelmann, K., Faserforschung und Textiltechnik **2**, 215—218 (1951).

21b) Edelmann, K., Kautschuk und Gummi **6**, 51 bis 54 (1953).

22) Erbring, H., Kolloid-Z. **108**, 16—20 (1944).

23a) Fikentscher, H., I. G. Farben A. G. Druckschrift (Frankfurt a. M., 1941).

23b) Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z. **49**, 135—148, (1929).

24a) Flory, P. J. und T. G. Fox, Journ. Am. chem. soc. **73**, 1904—20 (1951).
24b) Flory, P. I., Journ. Amer. Chem. Soc. **62**, 1057—1070 (1940).
25a) Fox, T. G. und P. I. Flory, Journ. appl. Physics **21**, 581—591 (1950).
25b) Fox, T. G. jr. und P. I. Flory, Journ. physic. Colloid Chem. **55**, 221—234, (1951).
26a) Frank, H. P. und I. W. Breitenbach, Monatshefte Chemie **81**, 570—582 (1950).
26b) Frank, H. P. und I. W. Breitenbach, Monatshefte J. Polymer Sci. **6**, 609—616 (1951).
27) Fuchs, O., Makromol. Chem. **5**, 245—256 (1951) **7**, 259—273 (1952).
28) Garten, V. und W. Becker, Makromol. Chem. **3**, 78—110 (1949).
29) Gee, G., Trans. Faraday Soc. **36**, 1171 (1940). **38**, 108—115 (1942).
30) Gessler, A. M. und A. F. Sayko,, Ind. Engng. Chem. **41**, 1751—57 (1949).
31) Grassie, N., J. Polymer Sci. **6**, 643—648 (1951).
32) Graulich, W. und W. Becker, Makromol. Chem. **3**, 53—77 (1949).
32a) Hall, H. T., E. L. Brady und P. D. Zemany, J. Am. chem. soc. **73**, 5460 (1951).
33) Harris, I., J. Polymer Sci. 8, 353—364 (1952).
34) Hauser, G. A., Gummi und Asbest, **5**, 43 (1952).
35a) Hengstenberg, I. und E. Schuch, Makromol. Chem. **7**, 236—258 (1951).
35b) Hengstenberg, I. und G. V. Schulz, Makromol. Chem. **2**, 5—36 (1948).
36) Hoff, E. A. W., Kunststoffe **41**, 413—414 (1951)
37) Houtz, R. C., Textile Res. Journ. **20**, 786—801 (1950).
38) Houwink, R., J. prakt. Chem. **157**, 15 (1941).
39) Jacobi, H. R., Kunststoffe **43**, 9—14 (1953).
40) Jenckel, E. und G. Rehage, Makromol. Chem. **6**, 243—271 (1952).
41) Jirgensons, B., Makromol. Chem. **6**, 30—38 (1951).
42) Johnson, R. L., und R. D. Wolfangel Ind. Engng. Chem. **41**, 1617—21 (1949); **41**, 1580—84 (1949); **44**, 752—756 (1952).
43) Kargin, W. A. und A. Stepanova, Akta physikochimica **6**, 183 (1937).
44) Katchalky, A. E. Eisenberg, O. Künzle u. W. Kuhn, J. Polymer Sci, **5**, 283—300 (1950) **6**, 145—154 (1951).
45) Kemp, A. R. und H. Peters, J. physic. Chem. **43**, 1063 (1940).
46) Kern, W., H. Kämmerer, G. Dall'Asta und R. Dieck, Makromol. Chem. **6**, 206—215 (1951).
47) Kirkwood, J. G. und J. Riseman, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).
48) Krebs, H. und W. Morsch, Z. anorg. Chem. **263**, 305—309 (1950).
49) Krigbaum, W. R., L. Mandelkern, J. P. Flory, J. Polymer Sci. **9**, 381—384 (1952).
50a) Kuhn, W., Z. Angew. Chem. **49**, 858—862 (1936).
50b) Kuhn, W., H. Kuhn und P. Buchner, Erg. exakt. Naturw. **25**, 1—108 (1951).
51) Lindsley, C. H., J. Polymer Sci. **7**, 635—652 (1952).
52) Lohmann, H., J. prakt. Chem. **155**, 299—304 (1940).
53) Löpelmann, F., Faserforschung und Textiltechnik, **3**, 58—66 (1952).
54) Mark, H., Analyt. Chem. **20**, 104—110 (1948).
55a) Matthes, A., Z. Angew. Chem. **54**, 517—520 (1941).
55b) Matthes, A., Makromol. Chem. **5**, 165—178 (1950); **5**, 197—244 (1951).
56) McLean, B. B., Ind. Engng. Chem. **41**, 1622—1625 (1949).
57a) Mead, D. I. und R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 277—282 (1942).
58) Medallia, A. J. und J. M. Kolthoff, J. Polymer Sci. **6**, 433—455, (1951).
59) Meehan, E. J., J. Polymer Sci. **6**, 255—260 (1951).
60) Merz, E. H., L. E. Nielsen und R. Buchdahl Ind. Engng. Chem. **43**, 1396—1401 (1951).
61) Meyer, A. W., Ind. Engng. Chem. **41**, 1570—1577 (1949).
62) Meyer, K. H., Kolloid-Z. **95**, 70—74 (1941).
63) Meyerhoff, G. und G. V. Schulz, Makromol. Chem. **7**, 294—319 (1952).
64a) Moore, W. R., J. Polymer Sci. **7**, 175—189 (1951).
64b) Moore, W. R. und J. Russell, J. Polymer Sci. **9**, 472—475 (1952).
65) Morey, D. R. und J. W. Tomblyn, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 721—746 (1947).
66) Müller, F. H., **4**. Forschungstagung des Zellwolle-Rings **1943**, 81. Beiheft Nr. 47 Zs. V. D. Ch.
67) Münster, A., Kolloid-Z., **110**, 58—71 (1948); Z. Elektrochemie **56**, 899—903 (1952); J. Polymer Sci. 8 633—649 (1952).
68) Nielsen, L. E., Ind. Engng. Chem. **43**, 341—345 (1951).
69) Nitschmann, Hs. und J. Schrade, Helv. chim. acta, **31**, 297—319 (1948).
70a) Ostwald, Wo. und W. L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1—74 (1939).
70b) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **106**, 1—22 (1941).
71) Palit, S. R., G. Colombo und H. Mark, J. Polymer Sci. **6**, 295—304 (1951).
72) Pals, D. T. F. und J. J. Hermans, Journ. Polymer Sci. **3**, 897—898 (1948).
73) Patat, F. und F. Kollinsky, Makromol. Chem. **6**, 292—317 (1951).
74) Pepper, D. C., Journ. Polymer Sci. **7**, 347—350 (1951).
75) Peter, S., Kolloid-Z. **144**, 44—48 (1949).
76a) Peterlin, A., Kunststoffe **42**, 437—444 (1952).
76b) Peterlin, A., J. Polymer Sci. **5**, 473—482 (1950). **8**, 173—185 (1952).
77) Philipp, H. J. und C. F. Bjork, J. Polymer Sci. **6**, 549—562 (1951).
78) Philippoff, W., Z. Naturforsch. **3b**, 151—159 (1948).
79) Pouradier, J. und A. M. Venet, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **47**, 11—20 (1950).
80a) Scheele, W., Kolloid-Z. **128**, 32—37 (1952).
80b) Scheele, W. und T. Timm, Kautschuk und Gummi **2**, 247—250, 281—284, (1949).
80c) Scheele und T. Timm, Kolloid-Z. **114**, 73—77 (1949) **120**, 103—111 (1951).
81a) Schmidt, G., Kolloid-Z. **114**, 106—108 (1949).
81b) Schmidt, G., Kolloid-Z. **121**, 151—154 (1951).
82) Scholtan, W., Makromol. Chem. **7**, 104 (1951).
83a) Schulz, G. V., Kolloid-Z. **115**, 90—103 (1949) Z. Elektrochemie **54**, 13—22 (1950).
83b) Schulz, G. V., Z. physik. Chem. **B44**, 227—247 (1939).
83c) Schulz, G. V., Makromol. Chem. **5**, 83—94 (1950).
83d) Schulz, G. V., Makromol. Chem. **3**, 146—163 (1949).
84) Schulz, G. V., und F. Blaschke J. prakt. Chem. **158**, 156 (1941).

85) Schulz, G. V. und G. Meyerhoff, Z. Elektrochemie, **56**, 904—910 (1952).
86) Signer, H. und K. Berneis, Makromol. Chem. **8**, 268—282 (1952).
87) Spurlin, H. M., A. F. Martin und H. G. Tennent, Journ. Polymer Sci. **1**, 63—74 (1946).
88) Staudinger, H. und H. Hellfritz, Makromol. Chem. **7**, 274—293 (1952).
89) Staudinger, H. und H. Jörder, J. prakt. Chem. **160**, 176—194 (1942).
90) Staudinger, H. und H. Schnell, Makromol. Chem. **1**, 44—60 (1847).
91) Steurer, E., physik. Chem. **A190**, 1—15, 16—23 (1941).
92) Stoeckhert, K., Kunststoffe **43**, 36—37 (1953).
93) Streeter, D. J. und R. F. Boyer, Ind. Engng. Chem. **43**, 1790—97 (1952).
94a) Stuart, H. A., Makromol. Chem. **3**, 176—199 (1949), Z. Naturforschg. **3a**, 196—204 (1948).
94b) Stuart, H. A., Angew. Chem. **62**, 351—359 (1950).
95) Gralén, N. und Th. Svedberg, Nature, **152**, 625 (1943).
96) Tait, C. W., RJ. Vetter, J. M. Swanson und P. Debye, Journ. Polymer Sci. **7**, 261—276 (1951).
97a) Ueberreiter, K., H. J. Orthmann, G. Sorge, Makromol. Chem. **8**, 21—40 (1952).
97b) Ueberreiter, K., Angew. Chem. **65**, 121—125 (1953).
98) Umstätter, H., Z. Elektrochemie, **54**, 374—380 (1950). H. Umstätter, Kolloid-Z. **122**, 134—141 (1951).
99) Wales, M., F. P. Adler, und K. E. von Hold, J. physic. Colloid Chem. **55**, 145—161 (1951).
100a) Wannow, H. A. und Fr. Thormann, Koll-Z. **112**, 94—110 (1949).
100b) Wannow, H. A., Kolloid Z. **102**, 29—34 (1943).
100c) Wannow, H. A., Papier **5**, 75—83 (1951).
100d) Wannow, H. A., Melliands Text. Ber. **1949**, 519—522.
101) Wesp, A., Kunststoffe, **41**, 213—219 (1951).
102) Wissler, A., Makromol. Chem. **3**, 5—12 (1949).
103) Yanko, J. Polymer Sci. **3**, 576 (1948).
104) Zapf, F., Makromol. Chem. **3**, 164—175 (1949).
105) Anonym, J. Polymer Sci. **8**, 257—277 (1952).

Anschrift des Verfassers: Dr. W. L. H. Moll, Berlin-Halensee, Friedrichsruher Str. 11.

Tagungsberichte

27. Glastechnische Tagung am 12. — 14. Mai 1953 in Freiburg/Breisgau

Von Karl Rehm, Landshut (Bay.)

(Eingegangen am 12. Juni 1953)

Auf der diesjährigen 27. Glastechnischen Tagung, die etwa 300 Teilnehmer zählte, wurden die folgenden technischen und wissenschaftlichen Probleme des Glases behandelt:

1. Schardin, H.-Freiburg: **Glastechnische Interferenz- und Schlierenaufnahmen.**

In der Beurteilung glastechnischer Fabrikate spielen einerseits die chemischen Homogenität des Glases, andererseits die Lichtablenkungen, hervorgerufen durch Oberflächenunebenheiten, eine wichtige Rolle. Zur Untersuchung dieser Eigenschaften werden mitunter weniger präzise Beleuchtungseffekte herangezogen; exaktere Ergebnisse liefern die Schlieren- und Interferenzverfahren. Es wird auf die Grundlagen dieser Verfahren sowie auf ihre spezielle Verwendung in der Glastechnik an Hand praktischer Beispiele eingegangen.

2. Löffler, H.-Witten: **Beitrag zur Analyse von Schlieren.**

Chemische Schlieren entstehen durch Ablösen von Schichten, entstanden aus der Reaktion zwischen feuerfester Wand und Glas, durch mangelnde Einheitlichkeit des Gemenges oder durch Differenzierungsvorgänge im Gemengehaufen. Da alle chemisch verschiedenen Gläser sich in solchen Lösungsmitteln, die das Glas zerstören, mit verschiedener Geschwindigkeit auflösen, kann man quer geschnittene Schlieren durch Anätzen als Profil sichtbar machen. Die Profile kann man mit Hilfe von Interferenzbildern ausmessen. Die Profilierung kann entweder als Erhöhung, als Vertiefung oder als gleiches Niveau auftreten. Man muß also Ergänzungsmessungen suchen, um die Hauptgruppen wieder in weitere Nebengruppen einteilen zu können. Dazu benutzt man entweder die interferometrische Messung der Lichtberechnung oder die Bestimmung der nach der Normalkühlung bleibenden Restspannung durch Kompensationsmethoden.

3. Gierlich, W.-Heilbronn: **Die Oberflächen der Formenwand und ihr Einfluß auf die Strömung des Glases.**

Für die Homogenität des Hohlglases sind die sich in den Grenzschichten der Formenwand und des Glases abspielenden Vorgänge bei der maschinellen Glasverarbeitung von entscheidender Bedeutung. Die Störungen der Wandstärkeverteilung und die Anordnung der Schlieren, soweit sie von der Formgebung herrühren, haben hier ihren Ursprung, Es handelt sich dabei um die Fließerscheinungen des Glases und die Wärmeleitung in der Nähe der Formenwand. Hierzu wird die Rauhigkeit der Formwand, Art der Schmierung, Strömung des Glases in der Form und die Anordnung der Schlieren untersucht.

4. Thomas, M.-Heidenheim: **Über die maschinelle Herstellung dünnwandiger Hohlglaskörper aus Rohr.**

Zur Deckung des großen Bedarfes dünnwandiger Hohlglaskörper mit hohen Genauigkeitsanforderungen, besonders für die Glühlampenindustrie, werden Maschinen zur Herstellung der gewünschten verschiedenartigen Körper aus Hohlglasröhren besprochen und in Bildern gezeigt.

5. Düsing, W.-Berlin: **Vakuumdichte Glas-Metall-Verschmelzungen für die Elekrotechnik.**

Es wurden die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung vakuumdichter Glas-Metall-Verschmelzungen behandelt, wenn die Ausdehnungskoeffizienten beider Materialien aufeinander abgestimmt sind und wenn sie voneinander abweichen.

6. Stevels, J.-Eindhoven: **Die dielektrischen Verluste des Glases.**

Da die Kenntnis der dielektrischen Verluste des Glases von großer Bedeutung für viele technischen Anwendungen des Glases ist, wurden in den letzten Jahren systematische Untersuchungen in Abhängigkeit von der Frequenz, der Temperatur und der Glaszusammensetzung unternommen. Als Ergebnis wird ein Raummodell für den Zusammenhang von Verlustfaktor mit der Temperatur und Frequenz gezeigt und besprochen und anschließend die Zusammenhänge mit der Struktur des Glases untersucht.

7. Hegemann, F.-München: **Die quantitative spektrochemische Gesamtanalyse des Glases.**

Da die Genauigkeit der spektrochemischen Analyse durch die Lichtquelle begrenzt ist, werden 2 neue Abbrandverfahren beschrieben, nämlich das „Pastillen-Verfahren" für die Alkalibestimmung und das „Analysenscheiben-Verfahren" zur Bestimmung der übrigen Haupt- und Nebenelemente. Beim ersteren Verfahren werden die Pastillen mit Zaponlack und Li_2CO_3 als „Bläserstoff" und Bezugselement hergestellt und auf Cu-Elektroden im Wechselstrom-Abreißbogen abgebrannt. Beim Analysenscheiben-Verfahren wird auf den Rand einer Filtrierpapierscheibe eine Mischung von Analysensubstanz, „Bläserstoff" ($BaCO_3$, Ba als Bezugselement) und Kohlepulver gegeben und dies langsam durch einen Kohlelichtbogen gedreht. Die Genauigkeit der schnell arbeitenden Methoden beträgt $\pm 2 - 3\%$ vom jeweiligen Gehaltswert.

8. Kröger, C.-Aachen: **Theoretischer Wärmebedarf der Glasschmelzprozesse.**

Es wird gezeigt, daß sich der theoretische Wärmebedarf technischer Prozesse grundsätzlich auf zwei Wegen berechnen läßt, wenn die folgenden thermochemischen Daten bekannt sind: die Wärmeinhalte der Ausgangs- und Endprodukte und ferner die Reaktionswärmen. Letztere werden für karbonatische und sulfatische Gemenge unter Berücksichtigung der Bildung ternärer Verbindungen besprochen und Gemengesätze nach den beiden Berechnungsweisen durchgerechnet.

9. Geffcken, W.-Landshut: **Wärmefortleitung im Glas.**

Es wird gezeigt, daß die Gleichungen für die Wärmefortleitung im Glas im eindimensionalen Fall sich durch eine Überlagerung „charakteristischer Funktionen" mit der Wellenlänge der Strahlung als Parameter darstellen lassen. Es ist auf diese Weise möglich, die Wärmeleitungsvorgänge auch bei steilen Temperaturgradienten und bis herunter zu kleinen Abständen der begrenzenden Wände numerisch zu berechnen. Es läßt sich zeigen, daß durch Messung eines Glases, dem färbende Stoffe zur Erhöhung der Absorption im Gebiet des Sichtbaren und nahen UR zugesetzt werden, die echte Wärmeleitfähigkeit des Glases, die durch Molekülstöße bedingt ist, gesondert bestimmt werden kann.

Berichtigung

Über die Mizellenbildung in Mischlösungen homologer Paraffinkettensalze

Von H. Lange (Düsseldorf)

Kolloid-Z. **131**, 96 (1953)

Auf Seite 99 unten muß es richtig heißen: $\mu_i = \mu^\circ_i + RT \cdot ln a_i$ statt $\mu_i = \mu^\circ_i = RT \cdot ln a_i$

Bücherbesprechungen

Viskosimetrische Tabellen und Tafeln. Von H. Siebeneck-Berlin. 95 Seiten mit 4 Tafeln und 6 Abb. (Berlin 1951, Naturwiss. Verlag Gebr. Bornträger) Preis: geb. DM 21.—.

Von Ubbelohde wurde die Viskositätspolhöhe (V. P.), die Richtungskonstante (m) u. die Viskositätsgerade zur Kennzeichnung u. Bestimmung der Güte eines Öles in das Gebiet der Maschinenschmierung eingeführt. („Zur Viskosimetrie" 1. Aufl. 1935, 5. Aufl. 1943.) Diese Begriffe haben sich eingebürgert und ermöglichen auf einfache Weise die Temperaturabhängigkeit der Viskosität eines Öles wiederzugeben.

Im vorliegenden Buch werden die Polhöhen neben dem Viskositätsindex (nach Dean u. Davis) tabellarisch für die Richtungskonstanten m = 2 bis 4,5 für E-Viskositäten von 3,0 bis 250/50° = 21,14 bis 1900 cSt. (Abschnitt I) und für Viskositäten von 1,5 bis 3,0/50° (Abschn. II) aufgeführt, während Abschn. III die Polhöhen der Viskositäten des Abschn. I bei den Richtungskonstanten m = 4,5 bis 5,1 enthält. Die Tafeln 1 und 2 dienen zur graphischen Ermittlung von m, während Tafel 3 mit dem Abschn. IV die Bestimmung der Viskosität von Mineralölen, Teeren und Bitumina bei verschiedenen Temperaturen und Tafel 4 sowie Abschn. V Mischungen derselben behandeln. Im letzten Abschnitt (VI) sind neben der Viskositätsbestimmung die dafür üblichen Prüfgeräte (Viskosimeter nach Engler, Vogel-Ossag, Ubbelohde und Höppler) beschrieben und abgebildet. Verschiedene Beispiele erläutern den Gebrauch der Tabellen und Tafeln.

Unzweckmäßig erscheint dem Ref. die von Siebeneck angewandte Abkürzungsbezeichnung Ph für die Viskositätspolhöhe, die von Ubbelohde mit V. P. gekennzeichnet wurde und die Beziehung zur Viskosität gut wiedergibt.

R. Walter (Essen)

Pulvermetallurgie. Vorträge gehalten auf dem 1. Plansee Seminar, 22.-26. Juni 1952, Reutte/Tirol. Herausgegeben von F. Benesovsky. 316 Seiten, 224 Abb., 2 Farbtafeln. (Springer-Verlag Wien 1953.) Preis DM 32.—

Im Metallwerk Plansee in Reutte/Tirol, einem der bekanntesten pulvermetallurgischen Betriebe, wurde im Sommer 1952 ein Seminar abgehalten, auf dem namhafte Wissenschaftler und Techniker aus aller Welt zu Worte kamen. Die Tagung sollte insbesondere die Zusammenarbeit zwischen Wissenschaft und Praxis im internationalen Rahmen fördern und vertiefen. Diesem Zweck soll auch das nun erschienene Buch dienen, in welchem die Vorträge und Diskussionen jeweils in der Vortragssprache ungekürzt wiedergegeben sind. Entsprechend der Einteilung der Vorträge gliedert sich auch das Buch in drei Teile. Der erste Teil enthält die Beiträge aus dem Gebiet der reinen Metallkunde, Metallphysik und Strukturforschung (Auwärter, Forestier, Kofler, Mitsche, Nowotny, Schwab, Seith, Skaupy, Smekal, Walzel). Der zweite Teil befaßt sich mit speziellen pulvermetallurgischen Fragen (Lenel, Comstock, Cremer, Hausner, Jantsch, Kroll, Langhammer, Onitsch-Modl, Ritzau, Sauerwald, Schreiner, von Zeerleder). Im dritten Teil sind die Vorträge über Hartstoffe und Hartmetalle gesammelt (Ballhausen, Edwards, Raine, Fitzer, Hüttig, Kieffer, Kiessling, Norton).

Der wertvolle Inhalt macht das Buch unentbehrlich für jeden, der sich über den Fortschritt und den neuesten Stand der Pulvermetallurgie in theoretischer und praktischer Richtung unterrichten will. Die hervorragende Ausstattung sei besonders erwähnt.

R. Kieffer (Reutte/Tirol)

Lecture Notes on the Use of the Microscope. Von R. Barer-Oxford. VII, 76 Seiten, 8 Abb. (Oxford 1953, Blackwell Scientific Publications.) Preis: geb. 6 s.

Diese Anleitung zu erfolgreichem Gebrauch des Mikroskops für jeden, der zum Mikroskop greifen muß, zumal wenn er eine besondere Einführung entbehrt, stellt in 10 knappen Kapiteln außer dem Instrument und einer kurzen, aber modern gefaßten Einführung in theoretische Fragen der numerischen Apertur, des Auflösungsvermögens, des Einflusses des Kondensors usw. allerhand praktische Instruktionen, sowie die mikroskopische Beleuchtung, die Untersuchung ungefärbter Objekte und Pflege des Instruments dar. Das Büchlein gibt aber auch viele nützliche „tips" und bringt außer einer Besprechung weiterführender Literatur in einem Anhang instruktive Versuche, die das Mikroskopieren als angewandte Optik erkennen lassen, und eine Anleitung zur Köhlerschen Beleuchtung. Trotz der Kürze geht es auch auf den Gebrauch von Ölimmersionen, die Ausnutzung von Kontrasten, Entstehung von Glanz und vieles mehr ein, läßt aber, wie der moderne Mikroskopiker bedauern wird, Polarisations- und Phasenkontrastmikroskopie unberücksichtigt, bleibt indessen in seiner ansprechenden Form auch dem deutschen Leser, dem ein gleich praktisches Rüstzeug noch nicht zur Verfügung steht, überaus nützlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Davies, M. und D. R. J. Hill-Aberystwyth, **Die Kinetik einer nicht-katalysierten Polykondensationsreaktion.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 395, 1953) ($8^1/_2$ S.)

Bei der Untersuchung der nicht-katalysierten Adipinsäure-Pentamethylenglykol-Polykondensation zeigte sich, daß die Geschwindigkeit bei unverdünnten Mischungen bzw. bei verdünnten Lösungen (in Diphenyläther oder Diäthylanilin) sich praktisch nicht ändert. Auch dann, wenn eine Rückreaktion ausgeschaltet ist, entspricht die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion, die annähernd eine bimolekulare Reaktion darstellt, nicht einer konstant bleibenden Reaktionsordnung. Dieser Befund scheint ein allgemeines Charakteristikum der Polyveresterungsreaktion zu sein. Als Deutungsmöglichkeit hierfür wird eine anfänglich trimolekulare Aktivierungsstufe erörtert, und es wird angenommen, daß diese dem Schema „A + B + A → aktivierter Komplex" (A = COOH) entspricht, d. h. der Vorgang würde durch diese Gruppe katalysiert werden. Die Befunde und ihre Auswertung stimmen gut mit den bei ähnlichen Systemen (nicht-katalysierte Einfach- und Polyveresterungen) gefundenen Daten überein (Aktivierungsenergie = 12 kcal).

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Kunin, R. und F.X. McGarvey-Philadelphia, Pa., **Ionenaustausch.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 83, 1953) ($5^1/_2$ S.)

Die Entwicklung der letzten Jahre auf dem Gebiet des Ionenaustausches wird an Hand von 413 Literaturangaben zusammenfassend wiedergegeben. (Theorie; Ionenaustauschmembranen; Wasserenthärtung, biochemische Trennungen, Wiedergewinnung, Reinigung, präparative Arbeiten, Analyse und Katalyse mittels Ionenaustauschern; Synthese von Ionenaustauscherharzen; medizinische Anwendungen; Apparatives und Verfahrenstechnik).

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Reindel, F., und W. Hoppe-Weihenstephan, **Verbesserung des Trennungseffektes bei der Papierchromatographie durch die Formgebung des Papierstreifens.** (Naturwiss. **40**, 245, 1953). (1 S.)

Die von Giri mit Nao (Nature **169**, 923, 1952) und Nigam (Naturwiss. **40**, 343) eingeführte Technik der Zirkularchromatographie wird auf jene mit rechteckigen Papierstreifen übertragen, die am unteren Rande zugespitzt oder mit Zunge zugeschnitten sind und hier punktförmig das Stoffgemisch aufgetragen bekommen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Specker, H., und H. Hartkamp-Münster/Westf., **Zur chromatographischen anorganischen Analyse auf reinstem Aluminiumoxyd.** (Naturwiss. **40**, 271, 1953). (1 S.)

In der Al_2O_3-Oberfläche aus dem Wasser fest in die Kristallitoberfläche eingebaute H^+ bedingen sekundär eine Schicht der Oberfläche fest anliegender OH^-, deren Ausmaß die chemische Adsorption anorganischer

Kationen an Al_2O_3 bestimmt. Die Reaktion von $Al(OH)_3$ mit Alkalifluoriden auf das System ist dabei abhängig von Reaktionstemperatur und -zeit, Gitterzustand, Reinheitsgrad und Dispersität der Oxyde und diese Alkalifluoridreaktion ein Maß für die reagierende Al_2O_3-Oberfläche bei der Adsorption anorganischer Kationen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Heterogene Katalyse

Ashley, K. D. und W. B. Innes-Stanford, American Cyanamid Co., **Untersuchungen über die physikalische Struktur von Aluminiumsilikatkatalysatoren.** (Ind. Eng. Chem. **44**, 2857, 1952). (7 S.)

Zum Cracken von Erdöl dienende Aluminiumsilikatkatalysatoren werden fabriziert, indem das durch Mischen von Säure und Alkalisilikat hergestellte Kieselsäuregel mit einem Aluminiumsalz, vorzugsweise Sulfat, unter Zugabe von NH_3 umgesetzt wird. Es wird eine Übersicht der zahlreichen Arbeiten zur Aufklärung der Struktur dieser Katalysatoren gegeben. In der vorliegenden Arbeit wird von der Annahme ausgegangen, daß zwischen der Struktur des ursprünglichen Kieselsäuregels und jener des aus ersterem durch einfache Oberflächenreaktion entstandenen Aluminiumsilikats kein wesentlicher Unterschied besteht. Die sphärische Gestalt der auf die übliche Weise gewonnenen Kieselgelteilchen wurde durch Elektronenbilder festgestellt, wobei sich Übereinstimmung mit dem Einsteinschen Viskositätsgesetz ergab. Die Konzentration der SiO_2-Gruppen an der Oberfläche der Kieselsolteilchen wurde durch Vergleich der NaOH-Kieselsol- mit den $NaOH \cdot H_2O$-Titrationskurven ermittelt. Diese Werte stimmten mit den aus den spezifischen Oberflächen errechneten Werten gut überein. Die Porosität eines durch Zugabe von Tonerde zum Kieselgel erhaltenen Aluminiumsilikat-Katalysators steigt mit der Zeitdauer, der Temperatur und dem p_H während der Reaktion an, ebenso mit dem höheren SiO_2-Gehalt während der Gelbildung. Dadurch wird auch eine Reaktion zwischen den Hydrosolteilchen begünstigt, und die Struktur wird starrer. Bei Schnelltrocknung durch Versprühen ist die Porosität des Katalysators um 25% größer als bei Ofentrocknung. Die Hitzebeständigkeit steigt mit Erhöhung der Porosität bis zu einem Porenvolumen von 0,7 ccm/Gramm. Erhöhung der Porosität bedingt stärkeren Abrieb. Die optimale Porosität des Katalysators beträgt 0,6 bis 0,9 ccm/Gramm.

K. Steiner (Dachau)

VI. Hochpolymere Stoffe

b) Uebrige Kohlenhydrate

Wolff, I. A., P. R. Watson, J. W. Sloan und C. E. Rist-Peoria, Ill, **Geregelte thermische Polymerisation von Dextrin.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 755, 1953). ($4^1/_3$ S.)

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche war ein Dextran, das aus Sucrose mit Leuconostoc mesenteroides NRRL B-512 erhalten wurde. Der Abbau wurde viskosimetrisch verfolgt. Die Versuche, welche bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 150—250° C vorgenommen wurden, ergaben, daß ein thermischer Abbau erst oberhalb 180° C erfolgt. Je stärker die Substanz abgebaut wird, desto dunkler wird sie, ebenfalls nimmt die Wasserlöslichkeit, Dialysierbarkeit und Reduktionsfähigkeit zu, es tritt auch Fluorenszenz auf. Andererseits nimmt die opt. Aktivität ab. Weiterhin wurden Fraktionierungsversuche der wäßrigen Lösung mit Äthanol vorgenommen, welche zeigten, daß der Anteil der 1—6 Bindungen in allen Fraktionen der gleiche, aber geringer als in der Ausgangssubstanz ist. Ferner ist die optische Aktivität geringer, als der gefundenen Kettenverkürzung entspricht. Es muß daher während des Abbaus eine Änderung der molekularen Struktur eingetreten sein.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

d) Elastomere und Weichmacher

Montu M., **Chemische Studie über Plastizierungsbeschleuniger von Kautschuk.** — Paris Inst. Français du Caoutchouc. (Rev. gén. Caoutch. **29**, 506, 1952). ($4^1/_2$ S.)

Peptisierungsmittel für Kautschuk gehören zur Klasse aromatischer Mercaptane. Die wichtigsten sind: R.P.A. No. 2,3 und 5 (du Pont), Pepton 22 (American Cyanamid), Renacit IV (Bayer) und Peptax (Soc. d'Extraction). Ihre Wirkungsweise ist, unterschiedlich von jener der eigentlichen Plastizierungsmittel, chemisch u. durch gewisse Substanzen, z. B. Metalloide der Schwefelgruppe, beeinflußbar. Bei der Prüfung der Oxydierbarkeit von Kautschuk in Gegenwart solcher Plastizierungsbeschleuniger findet man, daß Kautschuk gegen O_2 empfindlicher wird. Beim Beginn der Reaktion wird O_2 rasch aufgenommen unter gleichzeitiger Umwandlung der Merkaptane in Disulfide, wobei Katalyse eine Rolle spielt. Durch spektrographische Prüfung kann diese Umwandlung laufend kontrolliert werden.

K. Steiner (Dachau)

Griffith, T. R. und D. W. Mac Gregor-Ottawa-National Research Council and Cornwall-Canada Howard Smith Paper Mills. **Hilfsmittel bei der Vulkanisation von Lignin-Naturkautschuk-Kopräzipitaten, Blei-, Kupfer- und Wismutoxyden.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 380, 1953). (6 S.)

Es wird eine Übersicht von Arbeiten über Verzögerung der Vulkanisationsgeschwindigkeit durch H_2S gegeben. Da Lignin mit S erhitzt unter Freiwerden beträchtlicher Mengen von H_2S reagiert, so haben Keilen, Dougherty und Cook (Ind. Eng. Chem. **44**, 163, 1952) bereits gute Ergebnisse bei Verwendung von Sulfat-Lignin-Kautschuk-Präzipitaten erzielt, während eine Zumischung von Ligninpulver keine Verzögerung der Vulkanisation ergab. Das Kopräzipitat wird durch Fällung eines Gemisches von Latex mit einer alkalischen Lösung von Lignin durch eine schwefelsaure NaCl-Lösung bei einer Temperatur von 90° und einem $p_H = 2$ erhalten. Gewisse Metalloxyde sind imstande, die H_2S-Entwicklung entsprechend zu regulieren. Aus vielen Versuchsreihen ergab sich, daß eine Mischung von 100 Kautschuk und 27,8 Lignin mit den üblichen Zusätzen an S und Stearinsäure sowie Beschleunigern die besten Vulkanisate mit 3 T. ZnO und je 7 T. der Oxyde von Pb, Cu oder Bi lieferte. CuO ist im Gegensatz zu den sonstigen Erfahrungen ohne schädliche Wirkung.

K. Steiner (Dachau)

Hublin, R.-Paris, Inst. Franc. du Caoutch. (I.C.F.) **Einige neuere Fortschritte in der Herstellung von Schwammgummi.** (Rev. gén. Caoutch. **29**, 354, 1952). (4 S.)

Einige bekannte Verfahren der Patentliteratur werden in Auswahl angeführt. Ferner werden zwei Verfahren beschrieben, die mit einem Koaguliermittel arbeiten und bei denen das Auswaschen des Gels sich erübrigt. Das Verfahren des I.C.F. dispergiert 0,1% in Wasser angeteigten Pankreaspulvers in Latex mit 60% Trockengehalt und versetzt mit 4% Ammoniumoleat in wäßriger Lösung. Dann wird das Gemisch in der

Schaumschlagmaschine behandelt und mit 8% einer ZnO-haltigen Vulkanisiermischung und 2% Casein in wäßriger Lösung behandelt, in heißem Wasser geliert und getrocknet. Das Verfahren der Soc. S E.L.A. arbeitet ebenfalls mit einem mit Trypsin versetzten Latex, doch ohne Thermosensibilisierung. Die Gewinnung des Schaums erfolgt in ähnlicher Weise wie beim CI.C.F.-Verfahren, die Vulkanisiermischung enthält jedoch kein ZnO sondern Zink-Diäthyldicarbamat und kein Geliermittel. Die Produkte nach dem Verfahren S.E.L.A. sind besser als jene nach dem I.F.C.-Verfahren, doch müssen gewisse Fabrikationsbedingungen streng eingehalten werden.

K. Steiner (Dachau)

Van Amerongen, G. J.-Delft-Holland, Rubber Stichting. **Einfluß von Ruß auf die Oxydation von Naturkautschuk.** (Ind. Engng. Chem. **45**, 377, 1953). ($2^1/_2$ S)

Nach Winn, Shelton und Turnbull (Ind. Engng. Chem. **38**, 1052, 1946) ist Ruß als Katalysator bei der Kautschukoxydation anzusprechen. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, inwieweit Löslichkeit von O_2 in Kautschuk und dessen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation durch Rußsorten verschiedener Teilchengröße beeinflußt wird. Oxydationsverlauf und Löslichkeit des O_2 wurden nach bekannten Methoden bestimmt, die Adsorptionskraft des Rußes nach der J_2-Methode gemessen. Die Löslichkeit von O_2 in Kautschuk steigt mit der Oberflächengröße des verwendeten Rußes an, auch wenn dieser mit Kautschuk gemischt ist. Mit ansteigender Temperatur fällt die O_2-Löslichkeit, und zwar umsomehr, je größer die Oberfläche des Rußes ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit vulkanisierter Kautschuk-Ruß-Mischungen steigt mit der Oberflächengröße des Rußes, ist aber bei höherer Temperatur geringer wegen der kleineren Löslichkeit von O_2. Aus den Ergebnissen läßt sich ein Schluß auf das Verhalten von Autoreifen beim Abrieb ziehen.

K. Steiner (Dachau)

Reich, M. H. und W. K. Taft-Akron, Ohio, Universität. **Verwendung des Banbury-Mischers zur Veränderung der Eigenschaften synthetischer Elastomere.** (Rubber Age, **72**, 619, 1953). ($5^1/_3$ S)

GR-S-Kautschuktypen, und zwar eine bei 49° polymerisierte Emulsion von 71% Butadien und 29% Styrol, und zwei Kaltkautschuksorten (75 bzw. 71% Butadien und 25 bzw. 29% Styrol enthaltend) wurden auf dem Banbury-Mischer mastiziert; die Standardmischung enthielt auf 100 T. Polymer, 40 T. Gasruß und die üblichen Zusätze. Menge der Beschickung, Umdrehgeschwindigkeit, Zeitdauer und Temperatur wurden zwecks Beeinflussung von Abbau und Vernetzung entsprechend abgeändert. Bei einigen Versuchen wurde auch zusätzliche Luft unter Druck zugeführt. Vor und nach der Mastikation wurden die Gemische in der üblichen Weise physikalisch geprüft und das Ausmaß der erzielten Verbesserungen festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabellen niedergelegt. Um zu gleichen Ergebnissen zu gelangen, müssen die Versuchsbedingungen bei den verschiedenen Produkten entsprechend abgeändert werden.

K. Steiner (Dachau)

Campbell, A. W. und Ph. F. Tryon-Terre Haute, Ind., Commercial Solvents Corporation. **Plastizität eines Butadien-Acrylnitril-Kautschuks beim Pressen.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 125, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Das unter dem Namen Hycar OR-15 in den Handel kommende Butadien-Acrylnitril-Polymer wurde in der üblichen Weise durch wiederholtes Walzen plastiziert und Zugfestigkeit, prozentuale Dehnung und Plastizierdauer bestimmt. Auf 100 T. Hycar OR-15 und 50 T. Ruß wurden neben den üblichen Zusätzen an ZnO, S, Stearinsäure und Beschleuniger jeweils 30 T. Plastiziermittel angewendet. Eine Reihe dieser Mittel wurde erstmalig durch Synthese dargestellt. Als besonders wirksam erwiesen sich Ester der N, N,-Dialkyldithiocarbaminsäuren. Untersucht wurde ferner die Wirksamkeit anderer substituierter Carbamate, substituierter Amide und Imide, acylierter Amido-oxy-Verbindungen und Ester der Oxymethyl-Oxazoline.

K. Steiner (Dachau)

Shelton, J. R. und W. L. Cox-Cleveland, Case Inst. of Technology. **Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Alterung von Kautschukvulkanisaten.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 392, 1953). ($3^3/_4$ S.)

Einfluß des Sauerstoff-Partialdrucks auf die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Adsorption (**45**, 397, 1953) (5 S.)

I. Die bisher veröffentlichten Arbeiten ergaben wenig übereinstimmende Ergebnisse. Zur Aufklärung dieser Widersprüche wurden von Shelton und seinen Mitarbeitern (vgl. z. B. Ind. Eng. Chem. **36**, 728, 1944; **38**, 71, 1946; **39**, 1133, 1947; **43**, 456, 1951 u. a.) eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, aus denen sich eine gewisse Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Kautschuks vom O_2-Druck ergab. Die vorliegende Arbeit untersucht die Alterung von Naturkautschuk- und GR-S -Ruß-Mischungen bei Gegenwart von Aminoverbindungen als Antioxygenen. Sie beschränkt sich aber auf die der autokatalytischen Reaktion vorangehende Zeitdauer, innerhalb welcher die Oxydationsgeschwindigkeit K_2 konstant und eine Funktion der Quadratwurzel des Sauerstoffpartialdrucks in der zur Einwirkung kommenden Luft ist. Mit den gefundenen Versuchsergebnissen stimmt die Gleichung $K_2 = k\,(P+a)^{1/2}$ gut überein. (a = Anteil der durch Peroxyd, P = Anteil der durch O_2 herbeigeführten Zersetzung). Diese Gleichung gilt bei Temp. über 100° und bei langsam wirkenden Inhibitoren, wie z. B. Santocure. Bei starken Inhibitoren und bei Temp. unter 100° kann a vernachlässigt werden. Bei Berücksichtigung der Initierung des direkten O_2-Angriffs auf den Kohlenwasserstoff und der Zersetzung durch Peroxyde kommt man zu der Gleichung $K_2 = b\,(P + c\,K_2)^{1/2} = \alpha\,(1 + \sqrt{1 + \beta P})$ worin $b = \alpha\beta^{1/2}$ und $c = 2/\alpha\beta$, wobei α und β für die verschiedenen Kautschuksorten experimentell bestimmte Werte sind. Die Tatsache, daß eine Quadratwurzel-Abhängigkeit der O_2-Konz. festgestellt wurde, scheint durch die Eigenart der Aminogruppen enthaltenden Antioxygene bedingt zu sein.

II. Der Einfluß der O_2-Konzentration auf Querbindungen u. Kettenspaltung wurde schon früher festgestellt (J.R. Scott, J. Rubber Research **12**, 47, 1943 u. **18**, 117, 1949; J. R. Shelton, aa. O.). In vorliegender Untersuchung wurden Hevea- und GR-S-Ruß-Vulkanisate in N_2, O_2 und Luft erhitzt und mit erhöhter O_2-Konz. beschleunigte O_2-Adsorption festgestellt. Bei höherer O_2-Konz. scheint Kettenspaltung, bei niederer Querbindung einzutreten. Vermutlich sind R-Radikale wirksamer als RO_2-Radikale bei Bildung von Querbindungen an den Doppelbindungen. Beim Erhitzen in N_2 tritt namentlich bei GR-S, und zwar vor allem während der ersten Erhitzungszeit, eine bedeutende Erhärtung ein. Bei höherer O_2-Konz. kommt es zu schnellerer Oxydation, und bei einer bestimmten Menge von absorbiertem O_2 ist die Kettenspaltung größer als die Bildung von Querbindungen. Da ein Absinken der Dehnbarkeit ein Zeichen einer Verschlechterung der Beschaffenheit bei Hevea-Vulkanisaten ist, so folgt daraus, daß die

Alterung von Naturkautschuk an der Luft bei Normaltemperatur besser ist, als sie auf Grund der Oxydationsversuche in O_2 zu erwarten wäre. Bei GR-S-Vulkanisaten dagegen ist die durch die Oxydation herbeigeführte Erhärtung bemerkenswert und daher die Alterung an der Luft bei Normaltemperatur schlechter, als sie auf Grund der vorgenannten Versuche zu erwarten wäre.

K. Steiner (Dachau)

Kirshenbaum, A. D., A. G. Streng und A. H. Nellen, Philadelphia Univ. und Lee Rubber and Tire Corp. **Studium der Kautschukoxydation mit der Isotopenmethode.** (Rubber Age **72**, 625, 1953). (6 S.)

Große, Hindin und Kirshenbaum (J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2119, 1946, Anal. Chem. **21**, 386, 1949) haben eine Isotopenmethode zur Bestimmung von O_2 in organischen Verbindungen unter Benutzung von O_2^{18} und in Verbindung mit einem Massenspektrographen beschrieben.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung des O_2-Gehaltes in Kautschukproben, die verschiedenen Bedingungen wie z. B. Plastizieren, Ozonbehandlung, Erhitzen im Geer-Ofen oder in der O_2-Bombe unterworfen worden waren. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den auf Bestimmung der Gewichtszunahme beruhenden Methoden überein. Insbesondere wurde die Oxydation von Kautschuk in der O_2-Bombe bei 70° untersucht. Während der ersten 30 Stunden steigt der O_2-Gehalt allmählich an, wobei Oxydation der Doppelbindungen und der oxydablen Kettenenden eintritt. Während dieser Periode scheinen sämtliche Doppelbindungen oxydiert zu werden, weil in einer zusätzlichen 100-stündigen Oxydation keine weitere O_2-Aufnahme erfolgt. Nach weiterem Erhitzen nimmt der O_2-Gehalt neuerlich zu, wohl infolge Aufspaltung des Kautschukmoleküls.

K. Steiner (Dachau)

Wolf, R. F., F. W. Gage und C. C. Stueber-Barberton-Ohio, Columbia Southern Chem. Corp. **Die Verwendung von HI-SIL in weißen Naturkautschukmischungen für Seitenwandungen.** (Rubber Age **36**, 765, 1953). (5 S.)

In weißen Mischungen für die Seitenwandungen von Reifen kann die Hälfte des ZnO durch das gleiche Volumen HI-SIL ersetzt werden, ohne daß eine wesentliche Verfärbung nach Belichtung auftritt. Doch ist eine Erhöhung des Anteils an TiO_2 und an Beschleuniger zu empfehlen. Die physikalischen Eigenschaften der vulkanisierten Mischung werden bei Ersatz von ZnO durch HI-SIL verbessert. Es kann sogar das gesamte ZnO mit Ausnahme des als Aktivator dienenden Anteils durch HI-SIL ersetzt werden, wenn ein Abschwächer gegen etwaige Verfärbung, am besten Diäthylenglykol zugegeben wird. Es werden Hinweise betr. Abänderung der Mengen aller übrigen Zusätze angeführt. Der Ersatz von ZnO durch HI-SIL erniedrigt die Kosten der Mischungsvolumeinheit ganz bedeutend.

K. Steiner (Dachau)

Clark, F. E., T. F. Banigan, jr., J. W. Meeks u. I. C. Feustel-Salinas, Calif., US-Natural Rubber Research Station. **Kautschuk von guter Qualität durch Entharzung von Guayule mit Aceton.** (Ind. Eng. Chem. **45** 572, 1953). ($4^3/_4$ S.)

Das von Chubb, Taylor und Feustel (India Rubber World **123**, 557, 1951) ausgearbeitete Verfahren, das durch Extraktion des Guayule-Strauches mit Aceton einen Kautschuk von höchstens 2% Harzgehalt gewinnt, wurde dahin verbessert, daß die Acetonextraktion nach vorhergehender Mahlung erfolgt. Bei dieser Mahlung werden 2 mm lange, schwammartige Teilchen, die sog. „worms" (=Würmer) gewonnen, die durch das begleitende Wasser in einer losen, für die Extraktion geeigneten Form auftreten. Die Extraktion erfolgt entweder durch Perkolation im Gegenstrom oder, falls man größere Mengen Aceton verwendet (mindestens 2,5 mal so viel, als das Gewicht der etwa 50% Wasser enthaltenden „worms" beträgt), durch eine Extraktion im Gegenstrom unter Rühren. Bei einem Harzgehalt von etwa 2%, auf Kautschuk berechnet, stellt sich rasch ein Gleichgewicht ein. Aceton und wertvolles Harz werden zurückgewonnen. Die aus dem auf diese Weise gewonnenen Kautschuk hergestellten Reifen sind jenen aus Hevea-Kautschuk ebenbürtig.

K. Steiner (Dachau)

Späth, W. **Der Reibungskoeffizient von Gummimischungen.** (Gummi und Asbest, **6**, 188, 1953) (4 S.)

Schräglaufversuche ergeben eine wesentlich stärkere Differenzierung der Einflüsse, als es bei den bisher durchgeführten Messungen zur Bestimmung des Reibungskoeffizienten auf nasser und trockener Unterlage festgestellt werden konnte. Vermutlich bildet sich bei hohen Fahrgeschwindigkeiten auf nasser Fahrbahn unter einem Reifen ein Wasserfilm, auf welchem dieser „schwimmt".

K. Steiner (Dachau)

Giger, G. (Paris, Inst. Français du Caoutchouc). **Die Verwendung peptisierter Kautschuke in der Industrie** (Rev. gén. Caoutchouc, **29**, 275, 1952) (3 S.)

In Verfolg früher vorgenommener Laboratoriumsversuche wurden gewöhnlicher Rohkautschuk, bei beginnender Mastikation mit einem Peptisiermittel versetzter Kautschuk und auf der Plantage mit einem Peptisiermittel versetzter Kautschuk auf Banbury-Innenmischern bis zur Erreichung der Mooney-Viskosität 50 behandelt. Zur Peptisierung wurden verwendet R.P.A. No. 2 und 3 (du Pont) sowie Renacit IV (Bayer), unter Zugabe eines Emulgiermittels. Die Trocknung der plastizierten Kautschuke erfolgte in der üblichen Weise. Es ergaben sich bedeutende Ersparnisse an Energie und an deren Spitzenbedarf sowie an Zeit. Ungelöst ist noch das Transportproblem der weichen Felle.

K. Steiner (Dachau)

Conté, M. **Die Plastizierung des Kautschuks im Latexzustand** (Rev. gén. Caoutch. **30**, 262, 1953). (3 S.)

Es wurde versucht, die üblichen Plastiziermittel wie die Thiole RPA 2 und 3 (du Pont) sowie Renacit IV (Bayer) in der Wärme schon auf den Latex einwirken zu lassen, statt sie, wie üblicherweise, erst beim Plastizieren zuzugeben. Wie sich aus Messungen der Mooney-Plastizität ergab, ist dieses Verfahren durchführbar, und die Reaktion scheint in beiden Fällen in gleicher Weise zu verlaufen. Die Versuche wurden unter Änderung von Erhitzungsdauer und -temperatur, der Menge Plastiziermittel sowie des NH_3-Gehaltes und des p_H vorgenommen. Die Annahme einer quantitativen Umwandlung der Thiole in Disulfide unter Oxydation des Kautschuks wurde bestätigt. Sie ist eine Funktion des p_H und ergibt die besten Ergebnisse bei einem $p_H=4$ und bei Abwesenheit inhibierender NH_4-Ionen. Derartige Latices können zum Studium chemischer Kautschukreaktionen in Emulsion und zur Herstellung von leichter löslichen Kautschukderivaten sowie für klebende Überzüge Verwendung finden.

K. Steiner (Dachau)

Van Gils, G. E.-Bogor, Indonesien, Rubber Research Inst. **Untersuchungen über die gelbe Fraktion des Latex.** (Ind. Engg. Chem. **45**, 452, 1953). (2 S.)

Wie Homans und Van Gils (Arch. Rubbercult. Ned. Indie **27**, 2229, 1953) festgestellt haben, enthält frischer Hevea-Latex außer dem Serum noch gallertartige Agglomerationen von Kautschukkügelchen. Sie scheiden sich beim Abschleudern von Latex am Boden der Gläschen ab und werden als Lutoide oder gelbe Fraktion bezeichnet. Sie sind in NH_3 teilweise löslich, der unlösliche Anteil kann durch schnell laufende Zentrifugen abgetrennt werden. Verdünnt man Latex mit Wasser, so ist eine Abtrennung nur nach Behandlung in einer Kugelmühle möglich, wobei ein Agglomerieren eintritt. Bei Zugabe von Salzen ist ein unterschiedliches Verhalten zu beobachten. Es werden Hinweise zur Aufarbeitung von Latex unter Abscheidung eines gelben Praecoagulums gegeben.

K. Steiner (Dachau)

Houwink, R., A. J. de Vries und J. W. F. van't Wout-Delft-Holland, Rubber-Stichting. **Ebonit aus Hevea-Latex.** (Gummi und Asbest, **6**, 104, 1953). (3 S.)

Es werden einige Verfahren zur Herstellung von Ebonit aus Hevea-Latex beschrieben. Latex-Produkte sind Produkte aus Trocken-Kautschuk überlegen, da die Kautschuk-Moleküle noch nicht durch Mastifikation „gebrochen" sind, wodurch bessere mechanische Eigenschaften erzielt werden. Man kann die Vorvulkanisation des Latex soweit treiben, bis die Kautschuk-Teilchen in Hartgummi-Teilchen umgewandelt sind, wobei sie weiter in der Latex-Form verbleiben. Da aber eine lange Heizdauer bei der Ebonitfabrikation nachteilig ist, soll sie möglichst reduziert werden. Pressen-Heizung verbessert, selbst wenn sie bei geringem Druck oder ohne Druck vorgenommen wird, die mechanischen Eigenschaften ganz bedeutend. Geschichtetes Gewebe aus Latex-Ebonit kann schon in gewöhnlichen Sperrholzpressen erzeugt werden. Stahl kann mit Latex-Ebonit überzogen werden. Die Haftfestigkeit entspricht jener von festem Hartgummi, der in Lösung aufgetragen wird.

K. Steiner (Dachau)

Allirot, R. und L. Orsini-Lyon, Faculté des Sciences. **Über die Struktur der Chlorkautschuke** (Rev. gén. Caoutch. **30**, 42, 1953). ($3^3/_4$ S).

In CS_2 gelöster Naturkautschuk wurde bis zur Sättigung gechlort und in heißem Methanol fraktioniert gefällt. Drei dieser Fraktionen von der gleichen chemischen Zusammensetzung, 65,5% Cl_2 enthaltend, aber von verschiedenem Mol. Gewicht, wurden in 5%iger CS_2-Lösung spektographiert und das Spektrum des reinen CS_2 zum Vergleich herangezogen. Die infraroten Absorptionsspektren der drei Lösungen überdecken sich, woraus geschlossen werden kann, daß sie, unabhängig vom Mol.-Gewicht, die gleiche chemische Zusammensetzung aufweisen. Aus dem Vergleich dieser Spektren mit jenen von Naturkautschuk und teilweise chloriertem Kautschuk ergibt sich, daß alle mehr als 57,2% Cl_2 enthaltenden Chlorkautschuke gesättigte Produkte von der Struktur eines Cyclohexans $[C_{10}Cl_7H_x]_n$ (x = 11—13) sind.

K. Steiner (Dachau)

Compagnon, P. und M. Liponski, Inst. des Recherches sur le Caoutchouc en Indochine. **Über die Herstellung einer dispergierten Mischung Naturkautschuk-Ruß.** (Rev. gen. caoutch, **29**, 272, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Derartige Mischungen sind bei GR-S Kautschuken bereits erprobt worden und auf Pflanzungen in Indochina auch mit Naturkautschuk durchgeführt worden. Bei den im I.C.R.I. durchgeführten Versuchen wurde Kanalruß EPC und MPC verwendet. Um ihn in Wasser zu dispergieren, wird er entweder mit einem oberflächenaktiven Präparat (z. B. Darvan) versetzt oder in einer Kugelmühle oder Kolloidmühle ohne Zusätze gemahlen. Die etwa 15—20% Ruß enthaltende wäßrige Dispersion wird dann dem Latex zugemischt. Die etwa 14% Latex enthaltende Kautschuk-Latex-Dispersion wird in üblicher Weise getrocknet und nach vorhergehender Mastikation mit den üblichen Zusätzen, Beschleunigern und Alterungsschutzmitteln vulkanisiert. Die 50 bzw. 75 Teile Ruß auf 100 T. Kautschuk enthaltenden Vulkanisate haben mindestens die gleiche Festigkeit und Elastizität wie jene, bei denen die Rußzugabe auf den üblichen Mischern im trockenen Zustand erfolgte. Vorteile des Verfahrens liegen in einer gewissen Zeit- und Energieersparnis und in den geringeren Materialverlusten.

K. Steiner (Dachau)

Herzog, R. und R. H. Burton-Altdorf-Uri, Dätwyler A. G., Schweiz. **Beitrag zur Bestimmung des Abriebwiderstandes von vulkanisiertem Weichkautschuk.** (Schweizer Archiv **19**, 1, 1953). (5 S.)

Die heute bekannten Prüfmethoden liefern kaum Ergebnisse, die mit denjenigen der Praxis übereinstimmen. Kautschukelastizität, richtige Wahl der Prüflast und Belastungsmethode, Bewegung des Prüfkörpers in bezug auf die abreibende Fläche und seine Oberflächenbeschaffenheit sind von ausschlaggebender Bedeutung. Zur Vornahme der praktischen Abriebprüfungen wurde die alte Schiltknecht-Prüfmaschine umgebaut.

K. Steiner (Dachau)

Hublin R., **Arbeiten des Institut Francais du Caoutchouc.** (Rev. gén. Caoutchouc **29**, 474, 1952). (4 S.) Jahresbericht.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Patat, F.-Hannover, **Formales und Reales bei Polymerisationsreaktionen.** (Angew. Chem. **65**, 173, 1953). (6 S.)

Bei einem Vergleich der Chlorknallgaskettenreaktion mit dem allgemeinen Reaktionsschema der Radikalkettenpolymerisation wird gezeigt, wieviel komplizierter eine kinetische Analyse dieses Reaktionsablaufs durch die Varianten bei der Start- und Abbruchreaktion und durch die außerden in Betracht zu ziehende Übertragungsreaktion ist. Die bisher erzielten quantitativen Erkenntnisse über den Ablauf der Polymerisationsreaktionen (Startreaktion bei der Radikal- bzw. Ionen-Polymerisation, Abbruch-, Wachstums- und Übertragungsreaktion) werden kurz aufgezeigt. Zwei Spezialfälle werden eingehender beschrieben und erörtert. Bei kinetischen Untersuchungen des Verf. ergab sich 1. für den Polymerisationsablauf des Phosphornitrilchlorids eine vollständige Analogie zu dem von Vinylverbindungen und Dienen und 2. für die Anlagerung von Äthylenoxyd an Phenol eine über Ionen, und zwar über Ätheralkoholate, verlaufende Reaktion, die im Prinzip der Polymerisation des reinen Äthylenoxyds über Ätheralkoholzwitterionen entspricht.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Grassie, N. und E. Vance-Glasgow, **Der Abbau als Beweis für die Art des Kettenabbruchs und der Kettenübertragung mit Benzol bei der Methacrylsäuremethylesterpolymerisation.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 184, 1953). ($5^3/_4$ S.)

Auf Grund der Annahme, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit von Polymerisaten wesentlich von der Art der Endgruppe (Einfach- oder Doppelbindung) beeinflußt wird, wurden Methacrylsäuremethylesterpolymerisate mit verschiedenen Verhältnissen der Einfach- zu den Doppelbindungen in den Endgruppen durch Benzoylperoxydpolymerisation (bei 60° bis 15% Umsatz) in Gegenwart von verschiedenen Mengen Benzol als Kettenüberträger hergestellt und die Zersetzungsgeschwindigkeiten dieser Produkte untersucht. Wenn ferner angenommen wird, daß der Kettenabbruch durch Disproportionierung und die Kettenübertragungsreaktion durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms aus Benzol und anschließende Startreaktion durch das gebildete Phenylradikal erfolgen, kann die Zahl der Endgruppen mit Doppel- bzw. Einfachbindungen aus der Monomerenkonzentration und dem Molekulargewicht berechnet werden. Es wurde gefunden, daß die Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung des Polymerisats infolge der Kettenübertragung — wie erwartet — verringert wird; Endgruppen mit Doppelbindungen sind demnach instabiler. Damit wurde die Frage, ob die Abbruchreaktion eine Disproportionierung oder Rekombination ist, zugunsten der Disproportionierung entschieden. Bei mehreren Polymerisaten stimmten die berechneten Zahlen der Endgruppen mit Doppel- und Einfachbindungen gut mit den Werten überein, die aus Messungen der Anfangsgeschwindigkeit der Zersetzung und der Geschwindigkeit im Verlauf der ganzen Abbaureaktion erhalten wurden.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Müller, E., O. Bayer, S. Petersen, H.-F. Piepenbrink, F. Schmidt und E. Weinbrenner-Leverkusen, **Über neuartige hochelastische Stoffe „Vulcollan", II. Teil, 9. Mitteilung über Polyurethane.** (Angew. Chem. **64**, 523, 1952). (9 S.)

Die verschiedenen Vernetzungsmöglichkeiten der Isozyanatpolyester (über Urethangruppen verknüpfte Polyester mit freien Isocyanatendgruppen) werden erörtert. An Hand der eingehender besprochenen Vernetzungsreaktionen mit Glykolen bzw. Diaminen werden die technischen Möglichkeiten für die Herstellung gummielastischer Kunststoffe (Vulcollan) aufgezeigt; deren Eigenschaften werden von der Art und Menge des die Verlängerungsreaktion auslösenden Diisozyanats und von der chemischen Natur des Vernetzungsmittels wesentlich beeinflußt.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Orth, H.-Troisdorf, **Zur Polymerisation ungesättigter Dioxolane.** (Angew. Chem. **64**, 544, 1952). (9 S.)

Nach der Definition der ungesättigten Dioxolane mit mindestens einer semizyklisch gebundenen Doppelbindung (Grundtyp: 4-Methylen-1,3-dioxolan) und einem kurzen geschichtlichen Rückblick über die Polymerisationsversuche mit dieser Verbindungsklasse wird gezeigt, daß diese Polymerisation nach einem Ionenkettenmechanismus, und zwar als kryptokationische Reaktion verläuft. Als bester Katalysator eignet sich Zinkchlorid in alkoholischer Lösung. Eingehend erörtert Verf. das Polymerisations-(bzw. Mischpolymerisations-)Verhalten einfach ungesättigter Dioxolane und zweifach ungesättigter Bis-Dioxolane und die Eigenschaften der erhaltenen Polymerisate. Diese stellen klare, gut bearbeitbare Produkte mit beträchtlicher Oberflächenhärte, guter Wärme-, Lösungsmittel- und Wasserbeständigkeit dar.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

Cleereman, K. J., H. J. Karam und J. L. Williams-Dow Chem. Co., **Polystyrolfasern und Borsten. Beziehung zwischen den Herstellungsbedingungen und Eigenschaften.** (Modern Plastics, Mai 1953, 119). (12 S.)

Eine ausführliche Untersuchung wurde über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften, Orientierung und Schrumpfung gereckter Polystyrolfasern von den Herstellungsbedingungen durchgeführt. Verff. bestimmten den Einfluß verschiedenen Orientierungsgrades auf die Doppelbrechung und das Röntgendiagramm und den Effekt der Temperatur, der Geschwindigkeit und des Ausmaßes der Reckung bzw. der Temperatur des Kühlbades auf die Orientierung. Die Schrumpfung bei verschiedenen Temperaturen, das Zugspannungs-Dehnungs-Diagramm orientierter Fasern und die optimal erreichbaren physikalischen Eigenschaften von Polystyrol mit verschiedenen Molekulargewichten wurden ermittelt. Die Theorien der Orientierung und der Doppelbrechung werden erörtert. Die Befunde führen zu folgenden optimalen Bedingungen: Recktemperatur 120—130°, Reckung bis zu einem Wert etwas unterhalb des maximalen Warmreckwertes, hohe Reckgeschwindigkeit, mäßige Kühlgeschwindigkeit, Temperung der Fasern unter geringer Spannung bei 55—65°.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

c) Folienzustand (Papier)

Miller, R. G. J. und H. A. Willis-Welwyn Garden City, Herts., **Bestimmung der Struktur orientierter Terylenfilme mittels polarisierter Ultrarotstrahlung.** (Trans. Faraday Soc. **49**, 433, 1953). ($8^1/_3$ S.)

Das Ultrarotabsorptionsspektrum des Terylens im Bereich von 5—15 μ wurde ausgewertet. Der Dichroismus der Absorptionsbanden beiVerwendung von polarisiertem Ultrarot ermöglichte die Bestimmung der Molekülorientierung im kalt-gereckten Terylenfilm. Daraus wird gefolgert, daß die Kettenrichtung parallel zur Reckrichtung und die Ebene der Moleküle annähernd senkrecht zur Filmebene sind.

R. Schäff (Frankfurt a. M.)

d) Textilveredlung und Färberei

Vaughn, T. H., H. R. Suter und M. G. Kramer-Wyandotte Chemical Corporation. **Wasch- und Schaumbildungsvermögen des Systems: Alkyl-Arylsulfonat/Seife/Natrium/Carboxymethylzellulose.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 1, 1953). (4 S.)

Das Schmutztragevermögen des ternären Systems Alkyl-Arylsulfonat-Seife-CMC wurde nach einer von den Verfassern ausgearbeiteten Methode bestimmt (vgl. Vaughn und Suter, J. Am. Oil Chem. Soc. **27**, 249, 1950). Hierbei wird die mit einer Rußdispersion verschmutzte Wäsche in einer durchsichtigen Waschtrommel behandelt und die Lichtdurchlässigkeit der Waschflüssigkeit gemessen. Andererseits wird der Weißeffekt durch Messung der Lichtreflexion vor und nach dem Waschen bestimmt. Mit einem Gemisch von 5 T. Seife, 1 T. Alkylarylsulfonat unter Zugabe von etwas CMC werden gleiche oder bessere Ergebnisse erzielt als mit

Seife allein. Vergleicht man die Schaumhöhen einer 0,2%igen Lösung von Seife bzw. Sulfonat in enthärtetem und in hartem Wasser, so gibt Sulfonat bessere Ergebnisse; durch Zugabe von CMC wird die Schaumbildung nicht wesentlich beeinflußt. Bei viel Seife enthaltenden Gemischen ist die Schaumbildung von der Konzentration abhängig; ist Sulfonat im Überschuß, so ist die Schaumbildung bei niederer Konzentration ausgiebiger.

K. Steiner (Dachau)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und -Strukturen

Anderson, N. G.-Oak Ridge/Tennessee, **Die Wirkungen verschiedener Lösungen auf die Kernhülle des isolierten Rattenleber-Kernes.** (Expt. Cell Res. **4**, 306, 1953.) (10 S.)

An den in seiner Phosphat-Bikarbonatpuffer enthaltenden Zuckerlösung isolierten Kernen werden durch abgestufte neutrale Lösungen von NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, K-Phosphat Bläschen hervorgerufen, die nach Schätzungen der Lichtbrechung auf relative Impermeabilität für Proteine schließen lassen, auch wenn sie zuvor aufgenommenes Eiweiß enthalten mögen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Drawert, H.-Berlin, **Vitale Fluorochromierung der Mikrosomen mit Janusgrün, Nilblausulfat und Berberinsulfat.** (Ber. D. bot. Ges. **66**, 134, 1953). (17 S.)

Der Deckglasabschluß des Präparates ergibt durch Lebenstätigkeit der Zellen eine Reduktion der Farbstoffe und damit ihre veränderte Verteilung; die gefundene erhöhte Lipoidlöslichkeit der Farbstoffe führt zu ihrer Anreicherung in den Mikrosomen, wenn nicht schon Stoffwechselveränderungen so wirken sollten. Rückschlüsse auf bestimmte Reduktionsorte der Zelle sind also nicht gestattet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kinzel, H.-Wien, **Die Bedeutung der Pektin- und Zellulosekomponente für die Lage des Entladungspunktes pflanzlicher Zellwände.** (Protoplasma **42**, 209, 1953). (18 S.)

Fluoreszenzmikroskopisch zeigen mit p_H-gestuften Acridinorange-Reihen oder mit Lösungsreihen zunehmenden $CaCl_2$-Gehaltes pektinreiche Zellwände einen weiter im sauren Bereich oder bei höherem $CaCl_2$-Zusatz gelegenen Entladungspunkt, pektinfreie oder davon freigemachte Wände keine deutliche Farbschwelle mehr oder einen zum Neutralen verschobenen Entladungspunkt. Danach scheint das elektroadsorptive Bindungsvermögen der Wand an die im Pektin enthaltenen CO_2H-Gruppen gebunden und die Lage des Entladungspunktes der Wand von ihrem Pektingehalt abhängig zu sein (Bestätigung durch Modellversuch). Vgl. auch: Sitz.-Bericht Österr. Akad. Wiss. **1952**, Nr. 15, S. 247.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Molé-Bajer, J.-Krakow, **Einfluß von Hydratation und Dehydratation auf die Mitose II.** (Acta Soc. bot. Polon. **22**, 33, 1953). (12 S.)

Die Viskosität des Cytoplasmas, gemessen an der Verlagerbarkeit der Zellkerne (Blütenknospen von Tradescantia) durch Zentrifugieren 20—60 min. mit 5 bis 6 tausend Umdr. in 2% Saccharose, 0,4 und 0,8% KNO_3 und 0,8% $Ca(NO_3)_2$, wird durch KNO_3 gesenkt, durch $Ca(NO_3)_2$ erhöht. Aus der Zeit der Rückverlagerung sind ähnliche Schlüsse zu ziehen; außerdem wird auf Zerstörung der Struktur und Verflüssigung des Plasmas durch K^+ geschlossen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Voigt, G. E.-Jena, **Zur Kolloidchemie des Ascorbinsäurenachweises nach Giroud-Leblond.** (Beitr. Path. Anat. **112**, 289, 1952). (9 S.)

Wie bei photographischen Entwicklungen verzögert bei der Reaktion ein Schutzkolloid die Reduktion. Nach verschiedenen Versuchen mit diffus verteiltem Vitamin C ergibt sich bei der Reaktion ein Zusammenwirken von Ostwaldscher Reifung, Keim- und Niederschlagsbildung nebeneinander im kolloiden Raum. Die Bedenken gegen die histotopochemische Verwendung der Giroudmethode sind also berechtigt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mirimanoff, A.-Geneve, **Das Verhalten der Pflanzenzelle bei Gegenwart toxischer Zusätze oberflächenaktiver Substanzen.** (Protoplasma **42**, 250, 1953). (11 S.)

Das Sammelref. zeigt bei Berücksichtigung der Natur von Zelle, Gift und Netzmittel als Faktoren die Verstärkung der Giftigkeit durch kationische Netzmittel, wechselndes Zusammenwirken mit anionischen Mitteln und Antagonismus und Verminderung der Toxizität durch nicht-ionische Mittel und versucht hypothetisch die Deutung von Zusammenwirken und Antagonismus.

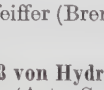
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Seemann, Fr.-Wien, **Der Einfluß von Neutralsalzen und Nichtleitern auf die Wasserpermeabilität des Protoplasmas.** (Protoplasma **42**, 109, 1953). (24 S.)

Bei plasmometrischen Bestimmungen (Wasserblätter von Salvinia, Innenoberhautzellen von Allium) ergibt die Vorbehandlung der Objekte mit wechselnden hypotonischen Konzentrationen von KNO_3, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $MgSO_4$ durchgängig eine Zunahme der Wasserpermeabilität, während Harnstoff und Traubenzucker (ohne Bezug auf die Konzentration) eindeutig hemmen. Neben der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von der Konzentration bei den Erdalkalisalzen wird als weiterer wichtiger Faktor die Wirkungszeit erkannt (meist zunehmende Wirkung, teilweise Umkehr der eingeschlagenen Richtung). Die theoretische Deutung aller Versuche macht das gesamte Binnenplasma, nicht nur den Tonoplasten, als begrenzenden Faktor der Beeinflussung wahrscheinlich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Biebl, R.-Wien, **Resistenz pflanzlicher Plasmen gegen 2, 4-D.** (Protoplasma **42**, 193, 1953). (16 S.)

In Schnitten von Pflanzen verschiedenster Stellung im System wird die Resistenzgrenze gegen 7 abgestufte Konzentrationen des Unkrautbekämpfungsmittels  bestimmt und in Übereinstimmung mit Erfahrungen der Bekämpfbarkeit gefunden. Manches Plasma ist hoch resistent, manchmal wechselt die Empfindlichkeit mit der Jahreszeit. Der Zellentod ist teils mit groben Koagulationen und Plasmaabhebungen verbunden, teils bleiben solche aus; Entmischungen und Niederschläge aus dem Zellsaft fehlen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Cholnoky, B.-Pretoria (Afrika), **Ein Beitrag zur Kenntnis des Plasmalemmas.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 369, 1952). (5 S.)

Durch Molekeln von NaOH oder KOH wird das Filtersystem des Plasmalemma (Versuche mit Kronblättern von Eichhornia) nicht zerstört, sondern nur verbessert, insofern die plasmatische Hautschicht die erhebliche Permeabilität für NaCl oder KNO_3 verliert. Durch Veränderungen im Plasmalemma kann auch gegenüber den beiden Basen beträchtlicher Widerstand geleistet werden. Alle Erscheinungen lassen vermuten, daß die beiden osmotisch wirksamen Hautschichten der Zelle hauptsächlich aus einem Filz von Eiweißmolekeln bestehen; ob darin auch noch Lipoidmizellen vorkommen, kann nicht ausgeschlossen werden, da ihre Ausschaltung angenommen werden könnte. Sicher aber wird der strukturelle Aufbau des Plasmalemma nach Pflanzenarten und vielleicht sogar nach Zellformen wechseln.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K.-Wien, **Zur Kenntnis der Plasmahautschichten.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 391, 1952). (9 S.)

Verf. vertritt die Auffassung, daß das vom Binnenplasma verschiedene Plasmalemma nur eine dichter gebaute Ausformung darstellt, aber das gesamte Plasma eine zusammenhängende Phase mit lipoiden Lösungseigenschaften bildet, die von außen bis an die innere Oberfläche gegen den Tonoplasten reicht. Lipoidlösliche permeierende Stoffe nehmen den Lipoidweg bis an die Vakuole und treten hier entsprechend dem Verteilungskoeffizienten in den wäßrigen Zellsaft über; ein dem Binnenplasma gegenüber erhöhter Lipoidgehalt des Plasmalemma ist unerwiesen. Versuche über Soda- und neuerdings Säureresistenz (s. Kolloid-Z. **127**, 183) lassen bei manchen Objekten (Zieralgen des Hochmoors) auf ein besonders dichtes Plasmalemma schließen, das wohl in diesem Falle zu seinem Aufbau des Ca nicht bedarf. Auch hier beschränkt sich der Schutz auf das Eindringen hydrophiler Stoffe, während die lipoide Phase gleichfalls das gesamte Plasma umfaßt. Wieweit solchen Sondertypen des Plasmalemma auch Verschiedenheiten der Nährstoff- und Ionenaufnahme entsprechen, bleibt zu untersuchen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Reuter, L.-Philadelphia, **Ein Beitrag zur zellphysiologischen Analyse von Wachstum uud Morphogenese in Farn-Prothallien.** (Protoplasma **42**, 1, 1953). (29 S.)

In der Reihe teilungsfähiger, in Differenzierung übergehender und differenzierter Zellen der Vorkeime nimmt die Plasmolysezeit ab, die Viskosität also zu, wechselt der osmotische Wert von $>$ 0,45 über 0,35—0,40 hinunter bis 0,25—0,30 mol. Glukose, sinkt die Glyzerin- und steigt die Harnstoffpermeabilität und wächst die Resistenz gegen 20% Äthylalkohol; auf weitere Unterschiede in Morphologie von Kern und Plastiden und im Färbungsverhalten mit Neutralrot, Methylgrün-Essigsäure und Säurefuchsin sei nur hingewiesen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Härtel, O. und G. Vukovits-Graz, **Kutikulartranspiration und Hygroskopizität einiger Pflanzen nach UV-Bestrahlung.** (Ber. D. bot. Ges. **65**, 383, 1952). (4 S.)

Die Antibasie der Bestrahlungswirkung auf die beiden Erscheinungen wird mit einer Entladung der Membrankolloide oder wahrscheinlicher indirekt mit dem veränderten Ionenmilieu durch Beeinflussung des Salzhaushalts infolge der Bestrahlung gedeutet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rudenberg, F. H. N.-Chicago, **Die Bedeutung des Gelmantels für die Ca-Aufnahme durch Eier von Arbacia punctulata vor und nach der Befruchtung.** (Expt. Cell. Res. **4**, 116, 1953). (11 S.)

Die Versuche mit radioaktivem Ca führen zu dem Schluß, daß im Gelmantel Ca angehäuft wird, radioaktives Ca aber nicht innerhalb des Eies in den untersuchten Entwicklungsstadien auftritt. Die Möglichkeit zyklischer Perioden der Aufnahme und Abgabe von Ca in Beziehung zur Zellteilung kann weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Diannelidis, Th.-Thessaloniki, und K. Umrath-Graz, **Aktionsströme der Blasen von Utricularia vulgaris.** (Protoplasma **42**, 58, 1953). (5 S.)

Das Wasser im Blaseninnern hat ein Potential von + 106 mV gegen das Außenmedium; das Potential wird gedeutet als Spannungsdifferenz zwischen 164 mV aus Spannung zwischen Wasser des Blaseninnern und und Zellen der Blaseninnenwand und 58 mV zwischen Zellen der Blasenaußenwand und Medium. Bei schwachen Reizen vergrößert der Aktionsstrom dieses Potential, bei starken vermindert es es bis auf 0; diese Negativierung ist aus dem vorübergehenden Verschwinden beider genannter Potentiale, d. h. als Aktionsstrom der beiden Zellschichten, zu verstehen, während der positive Aktionsstrom (58 mV) von der Außenschicht der Blasenwand herrühren dürfte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Brooks, S. C.-Berkeley, Calif., **Das Eindringen radioaktiven Natriums in Valonia und Halicystis.** (Protoplasma **42**, 63, 1953). (6 S.)

Die beiden Gattungen unterscheiden sich, indem Valonia den Hauptanteil des Na im Protoplasma, Halicystis im Zellsaft aufnimmt; in Ergänzung zu früheren Versuchen, die nur die Aufnahme in die Vakuole prüften, dringt Na also auch in Valonia ein, auch wenn eine semipermeable Membran das Vordringen in den Zellsaft verhindert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Sponsler, O. L. und J. D. Bath-Los Angeles, Calif., **Submikroskopische Protoplasmakomponenten enthüllt durch das Elektronenmikroskop.** (Protoplasma **42**, 69, 1953). (8 S.)

Es werden Teilchen aller Größenordnungen, von mikroskopischer Auflösbarkeit bis zu molekularmizellarer Größe in zunehmender Zahl, festgestellt; die größeren Teilchen lassen verschiedene Formentypen und Innenstrukturen erkennen, die kleineren sind relativ einförmig aufgebaut.

H. H. Pfeifffer (Bremen)

Illingworth, B., J. Larner und G. T. Cori-St. Louis, **Struktur der Glykogene und Amylopektine. I. Enzymatische Bestimmung der Kettenlänge.** (J. Biol. Chem. **199**, 631, 1952). (9 S.)

Larner, J., B. Illingworth, G. T. Cori und C. F. Cori-St. Louis, **Struktur der Glykogene und Amylopektine. II. Analyse durch stufenweise durchgeführten, enzymatischen Abbau.** (J. Biol. Chem. **199**, 641, 1952). ($10^1/_2$ S.)

I. An Glykogenen, welche als Leber und Muskeln verschiedener Tierarten und unter verschiedenen Bedingungen isoliert wurden, werden der Verzweigungsgrad und die durchschnittliche Anzahl Glukosereste der Haupt- und Seitenketten bestimmt. Es wird gezeigt, daß die enzymatische und chemische Endgruppenbestimmungen derselben Probe gut übereinstimmen. Die Behandlung mit Eisessig macht die Glykogene, wahrscheinlich wegen einer partiellen Acetylierung, gegen enzymatische Verdauung resistent. Nach der Einwirkung von heißem Alkali können sie wieder vollständig verdaut werden. Die Zahl der Endgruppen liegt für die verschiedenen Glykogene zwischen 8,3 und 5,8 und für die Amylopektine zwischen 5,9 und 4,1. In allen Fällen waren die äußeren Zweige länger als die inneren. Ferner hängt die Anzahl der Endgruppen von der Darstellungsmethode des Glykogens ab. Der Grad der Verzweigung nimmt mit dem Alter ab, analog der Abnahme beim Phytoglykogen.

II. Zwei Glykogene und zwei Amylopektine wurden durch abwechselnde Einwirkung von Muskelphosphorylase und Amylo-1,6-Glukosidase stufenweise enzymatisch abgebaut. Die Grenzdextrine, welche mit Hilfe der Phosphorylase gebildet wurden, wurden isoliert. Nach der dritten Phosphorylasestufe war das Leberglykogen bis zu 77% und das Getreideamylopektin bis zu 89% abgebaut. Ein zusätzlicher Arbeitsgang erhöhte den Abbau des Leberglykogens bis zu 88%. Die aufeinanderfolgenden Grenzdextrine besaßen eine ähnliche Struktur, die β-Amylase entfernt aus den Seitenketten jeweils zwei Maltoseeinheiten, und die Anzahl der Endgruppen bleibt völlig konstant. Die Zahl der Verzweigungsstellen nimmt mit Annäherung an das reduzierende Ende ab. Ein Modell mit vielverzweigter, baumähnlicher Struktur, welches mit den Analysendaten übereinstimmt, wurde für die Polysaccharide vorgeschlagen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Jahnke, K., **Vergleichende elektrophoretische und gravimetrische Fibrinogenbestimmungen.** (Ärztl. Forschung **6**, 165, 1952). (2 S.)

Elektrophoretische und gravimetrische Fibrinogenbestimmungen werden miteinander verglichen. Beide Methoden zeigen für normale bis mäßig erhöhte Fibrinogenwerte eine gute Übereinstimmung. Größere Abweichungen ergeben sich bei höheren Fibrinogenwerten.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Hasselbach, W., H. P. Hofschneider, E. Kasper und R. Lutz-Tübingen, **Die Sol-Gel-Umwandlung von gereinigtem Aktomyosin und von Aktomyosin während der Extraktion frischer und glycerinbehandelter Muskelfasern in Abhängigkeit von Ionalität, Ionenstärke und ATP.** (Z. Naturforsch. **8 b**, 204, 1953). (8 S.)

Fermentative Eigenschaften und Kontraktion des Gels zeigt Aktomyosin sicher nur bei Ionenstärken unter 0,1 μ, Soleigenschaften sicher nur bei Ionenstärken von 0,5 μ und darüber, während im physiologisch wichtigen Zwischenbereich (auf Grund der Asche 0,16, mit Einrechnung organischer Ionen 0,24) spezielle Bedingungen (p_H, Adenyltriphosphat, Mg^{++}, Ca^{++}, Temperatur, Aktinanteil des Aktomyosin, gewisse Struktureigentümlichkeiten desselben) das Sol- oder Gelverhalten des Aktomyosin bestimmen. Ohne ATP wird die Löslichkeit des Aktomyosin von Ionenstärke und p_H beherrscht, auch bei teilweisem Ersatz der K^+ durch Mg^{++} oder Ca^{++} oder des Cl^- durch das Pyrophosphation. Der Umwandlungsbereich nähert sich erniedrigten Werten der Ionenstärke bei Zutritt von ATP. Wegen der vielen Zahlenangaben je nach den wechselnden Bedingungen muß auf die Arbeit selbst verwiesen werden. Gezeigt wird, daß die Fähigkeit zur Superpräzipitation und das fermentative Verhalten nicht dadurch verändert werden, daß Gel in Lösung geht, und daß der bei Fermentanwesenheit gelöste Anteil des Aktomyosin stets dissoziiert (selbst bei einer Ionenstärke unter 0,15 μ). Weitere Versuche befassen sich mit der Extrahierbarkeit des Aktomyosin aus hoch-konzentrierten frischen Muskelfasern und mit dem wechselnden Verhalten von Modellfasern, die in 27% Glyzerin dargestellt wurden, entsprechend bestimmten Ionenstärken. Schließlich wird die synäretische Löslichkeitsverminderung außer auf ATP-Mangel auf die Erhöhung der Kohäsionskräfte im Vorgeschehen zurückgeführt und die völlige oder teilweise Beseitigung synäretischer Wirkungen durch Pyrophosphat behandelt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rummel, W.-Düsseldorf, **Energetik oder Organisation selektiver Permeation?** (Naturwiss. **40**, 277, 1953). (9 S.)

An die Untersuchung der Organisation selektiver, gerichteter Transporte schließt sich in diesem Bericht zur Erläuterung der Carrier-Theorie das Beispiel der Zuckeraufnahme in rote Zellen und die Salzsäurebildung der Magenschleimhaut, als Beispiel der Redoxpotentialtheorie Liquorsekretion und Resorption in Nierentubuli. Schließlich werden koordinierte Permeabilitäts- und Stoffwechselwirkungen von Cystein und Urethan an roten Zellen diskutiert und aus allen Befunden die Bedeutung biochemischer Organisation für das Problem abgeleitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Patat, F.-Hannover, **Makromolekulare Voraussetzungen des biologischen Wachstums.** (Naturwiss. **40**, 325, 1953). ($3^1/_4$ S.)

Neben den gebräuchlichen Antworten auf die Frage, wozu Makromolekeln im Organismus notwendig sind, wird als wichtiger angesehen, daß nur eben Makromolekeln genügend energiereich und gegen unvorhergesehene Einflüsse von außen überraschend beständig sind. Die Frage nach dem Wie des Wachstums wird durch eine Hypothese beantwortet, die eine Aktivierung der biologischen Wachstumsreaktion durch das Gewachsene und eine Selektion des Wachstumsprozesses durch die gequantelte Aktivierungsenergie vorsieht. Die aus heutigen Erfahrungen im einzelnen abgeleiteten Vorstellungen sind zu ihrem Vorteil experimentell nachprüfbar.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Cori, G. T. und C. F. Cori-St. Louis, **Glukose-6-Phosphatase der Leber bei Glykogenspeicherkrankheit.** (J. Biol. Chem. **199**, 661, 1952). ($6^1/_2$ S.)

Die Glukose-6-Phosphataseaktivität wurde in Leberhomogenaten von sechs Fällen der von Gierkes-Krankheit gemessen. In zwei schweren Fällen fehlte das Enzym vollständig. Weder die Anwesenheit eines Inhibitors noch das Fehlen von Kofaktoren konnten dafür verantwortlich gemacht werden. Die Aktivität der sauren Phosphatase bei p_H 5 und der alkalischen Phosphatase bei p_H 9, gemessen an Glycerophosphat als Substrat, war kaum vermindert. Infolge der Abwesenheit

der spezifischen Phosphatase, deren Optimum bei p_H 6,8 liegt, konnte gezeigt werden, daß die unspezifischen Phosphatasen im physiologischen p_H-Bereich keine Wirkung auf Glukose-6-Phosphat ausüben. Die Phosphoglucomutase war nicht gehemmt, da Glukose-6-Phosphat gespeichert wurde, wenn Glukose-1-Phosphat zu den Homogenaten hinzugefügt wurde. Bei zwei der vier leichteren Fälle der von-Gierkes-Krankheit war die Aktivität der spezifischen Phosphatase unter dem Spiegel, der bei anderen Leberkrankheiten gefunden wird.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Illingworth, B. und G. T. Cori-St. Louis, **Struktur der Glykogene und Amylopektine. III. Normales und abnormales menschliches Glykogen.** (J. Biol. Chem. **199**, 653, 1952). ($7^1/_2$ S.)

An Glykogen, welches aus Leber von zehn Kindern mit von-Gierkes-Krankheit gewonnen wurde, wurde der Verzweigungsgrad und die Länge der inneren und äußeren Zweige bestimmt. In zwei Fällen wurde das Glykogen stufenweise enzymatisch abgebaut. Menschliches Leber- und Muskelglykogen wurde in Kontrollen der gleichen Analyse unterworfen, um die Größe der individuellen Streuung zu ermitteln. In acht von zehn Fällen konnte keine Abnormalität der Glykogenstruktur festgestellt werden. Die menschlichen Glykogene sind denen tierischen Ursprungs sehr ähnlich. In einem Falle, bei welchem die Leber und die Skelettmuskeln von der Speicherungskrankheit befallen waren, besaß das Leberglykogen viel kürzere Seitenketten und das Muskelglykogen fast gar keine, ähnlich dem Phosphorylasegrenzdextrin. In einem anderen Falle war das Leberglykogen weniger verzweigt und hatte längere innere und äußere Ketten, analog dem Amylopektin, dem es auch in der Löslichkeit und dem Röntgendiagramm, sowie dem Absorptionsspektrum des Jodkomplexes verwandt ist. In zwei schweren Fällen, in welchen die Glykogenstruktur normal war, wurde gezeigt, daß die spezifische Glukose-6-Phosphatase der Leber fehlte. Die zwei Fälle mit abnormaler Glykogenstruktur weisen auf verschiedene Ursachen des enzymatischen Ausfalls hin und bestätigen die Theorie, daß es verschiedene Typen der Glykogenspeicherungskrankheit gibt. M. Schönenberger Marburg/L.)

Veldstra, H., P. W. Wiardi und G. Alberda-Amsterdam, **Synthetische Antikoagulatien I.** (Rec. Trav. Chim. **72**, 358, 1953). (6 S.)

Es werden synthetische Antikagulatien als Äther des 1-Alkoxy-2,2-bis- (4-hydroxy-Cumarinyl-3) Äthanols dargestellt. Der Methyl- und der Äthyläther haben etwa 90% der Aktivität des Dicumarols, aber nicht dessen Nachteile hinsichtlich der Resorption bzw. der Ausscheidung. Bezüglich dieser Eigenschaften verhält es sich ähnlich wie das Äthyl-bis-Cumoacetat, das seinerseits aber nur 25% der Dicumarolaktivität besitzt. Die neue Ausgangssubstanz selbst sowie ihre Phenyl- und Benzylderivate sind jedoch weit weniger aktiv als die angeführten Methyl- und Äthyläther.

W. Stamm (Frankfurt/Main)

Taylor, E. W., N. P. Burman und C. W. Oliver-London, **Gebrauch des Membranfilters bei der bakteriologischen Wasserprüfung.** (J. Appl. Chem. **1953**, 233). (7 S.)

Geprüft wird die Möglichkeit, die Technik mit A. Goetz' Kollodion-Membranfiltern auf die bakteriologische Wasserprüfung anzuwenden. Die Membranen werden von einer porösen Koksplatte getragen und durch einen Trichter, welcher oben in einfacher Weise festgehalten wird, befestigt. Die Durchlässigkeit wird an der Durchflußzeit von 100 ml. dest. Wasser (zwischen 5 und 6000 Sek.) gemessen. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, die Membranen in Kontakt mit einem Substrat zu bringen, welches Nährstoffe zu den zurückgehaltenen Bakterien bringt und diese so in situ zu kultivieren gestattet. Mit Erfolg erstrebt werden eine Konzentrationsanreicherung der Bakterien, die Entfernung hemmender Störsubstanzen und die Sparsamkeit in Glasteilen des Apparats und darzustellenden Medien. Ferner wird die Untersuchung von Serien von Proben erleichtert, ein Schnellverfahren erarbeitet und die Isolierung aus verunreinigten Wässern ermöglicht.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

Quimby, O. T., R. L. Wille und E. S. Lutton, **Über die Glyceridzusammensetzung tierischer Fette.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 186, 1953). (4 S.)

Im Gegensatz zu anderen Autoren, aber in Übereinstimmung mit T. P. Hilditsch stellten Verff. fest, daß die Verteilung der Fettsäureketten auf die Glyceride bei Schmalz, Rindertalg und Hammeltalg keine zufällige ist. Mit Hilfe von Röntgenspektren, Refraktion und Jodzahl wurde in verschiedenen Fraktionen der Fette, auch nach vollständiger Hydrierung, geschlossen, daß Schmalz vorzugsweise aus 2 Palmitoglyceriden, die Talge dagegen aus 1 Palmitoglyceriden aufgebaut sind.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Mialki, W.-Remscheid, **Zerkleinerung von Weichstoffen in der Lebensmittelverarbeitung. II.** (Chem.-Ing.-Techn. **25**, 137, 1953). ($4^1/_2$ S.)

Um den Zerkleinerungsvorgang von Fleisch wirtschaftlich und materialgerecht zu gestalten, ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen physikalischen Stoffwerten und physikalischen Einflüssen während des mechanischen Prozesses zu kennen. Das Biokolloid Fleisch ist als Eukolloid aufzufassen. Noch besser ist die Bezeichnung „Pseudokolloid", indem die Molekelassoziate an Stelle der echten Kolloidteilchen treten. Das zerkleinerte Fleisch ist im Verhalten den linearkolloiden, makropolymeren Substanzen ähnlich. In gekuttertem Brühwurstbrät von bekannter Zusammensetzung wird sowohl im Rotationsviskosimeter nach Couette als auch in einem Konsistometer die Viskosität bestimmt. Aus den Messungen nach der Verarbeitung erkennt man die Veränderungen des „Gelgerüstes". Strukturhistologische Untersuchungen zeigen die Wirkungen des Zerkleinerungsprozesses, der primär zur Bildung getrennter Partikel von starker Polydispersität führt, aber die thixotrope Masse regelatiniert bei kurzer Ruhezeit. Die Fleischmasse hat dabei eine strukturelle Umwandlung erfahren, so daß die Quellfähigkeit infolge der Wirkung großer Oberflächenkräfte gewachsen ist.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XI. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Boischot, P.-Versailles, **Untersuchungen der landwirtschaftlichen Versuchsstationen. (1951.)** (Ann. Agronomiques **3**, 468—712, 1952).

Wieder bringt ein Jahresbericht (für 1950 vgl. Kolloid-Z. **127**, 185, 1952) eine systematische Übersicht

über die in Frankreich ausgeführten Untersuchungen, wobei insbesondere auch die Physik (S. 481—488) und die Chemie des Bodens (S. 488—496) behandelt werden.

L. Hock (Marburg/L.)

XII. Gerberei (einschließlich Kunstleder)

Pouradier, J., J. Roman, A. M. Venet u. a., **Einfluß des Chromalauns auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften. I.** (Bull. Soc. Chim. de France, Nov./Dez. **1952**, 928). ($9^3/_4$ S.)

Es wird die Reaktion zwischen Gelatinelösungen und Chromalaun untersucht und auf Grund der Ergebnisse die Hypothese begründet, daß Chromalaun einmal intermolekular, zum anderen intramolekular vernetzend auf Gelatine wirken kann. — Die Einflüsse von Chrom- und Gelatine-Konzentration des p_H-Wertes, der Reaktionsdauer und des Zusatzes von Komplexbildnern zum Chromalaun werden durch Messung der Viskosität, der Temperaturänderung bei der Reaktion und der Änderung des Molekulargewichtes der behandelten Gelatine untersucht. — Bei der Zugabe von Chromalaun zu einer 0,85%igen Gelatinelösung sinkt deren Viskosität, während bei einer 1,7-prozentigen Lösung unter gleichen Bedingungen die Viskosität steigt. Dies wird so interpretiert, daß in der verdünnten Lösung die intramolekulare Brückenbildung vorherrscht, während in der konz. Lösung eine intermolekulare dreidimensionale Vernetzung eintreten soll. — Das Viskositätsmaximum wird beim isoelektrischen Punkt der Gelatine erreicht, während oberhalb und unterhalb dieses p_H-Wertes die Viskosität sinkt. Zur Erklärung dieser Erscheinung wird angenommen, daß beim IP die Gelatinemoleküle vorwiegend in geknäueltem Zustand vorliegen und die intramolekulare Verknüpfung durch Chromsalze vorherrscht, während in den anderen p_H-Bereichen intermolekulare Bindung überwiegen soll. — Das mittlere Molekulargewicht der Gelatine steigt bei der Behandlung mit Chromalaun an, was als Beweis einer intermolekularen Verknüpfung ausgelegt wird.

H. Grunewald (Klingenberg)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Eckhaus, S., I. Wolock und B. L. Harris Baltimore, Johns Hopkins Universität, **Porosität von Farbfilmen** (Ind. Eng. Chem. **45**, 426, 1953). ($2^1/_2$ S.)

Pigmenthaltige Farbfilme sind unterhalb der sog. „kritischen Pigmentvolumen-Konzentration" (vgl. Asbeck und Van Loo, Ind. Eng. Chem. **41**, 1470, 1949) nicht porös. Oberhalb dieses Punktes enthalten die Filme vereinzelte Poren; die Porosität steigt, wenn die Pigmentvolumen-Konzentration über den kritischen Wert ansteigt. Mit dem Ansteigen der Porosität ist auch ein Ansteigen der Wasserdampf-Durchlässigkeit festzustellen. Die Beziehung zwischen beiden wird durch die Formgleichheit der Kurven für Durchlässigkeit-Pigmentvolumenkonzentration einerseits und Rauheitsfaktor-Pigmentvolumenkonzentration andererseits für ein bestimmtes Pigment-Bindemittelsystem gegeben. Die sich aus diesen Kurven ergebenden Werte stimmen mit den Werten von Asbeck gut überein.

K. Steiner (Dachau)

von Engelhardt, W.-Hannover, **Filterkuchenbildung und Wasserabgabe von Tiefbohrspülungen.** 1. Mitt.: Physikalische Grundlagen der Filtration von Tonsuspensionen. (Erdöl und Kohle **6**, 191, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Auf Grund von Laborversuchen werden die physikalischen Grundlagen des Filtrationsvorganges zwischen Bohrlochspülung und Porenraum des Gesteins im Bohrloch erläutert. Verwendet wurde Spülungston aus der Unterkreide von Altwarmbüchen, der neben Quarz und Kalzit als Tonminerale Illit (52 %), Kaolinit (21 %) und Montmorillonit (9 %) enthält. Der Aufbau des Filterkuchens bei Verwendung einer Baroidpresse ist nicht einheitlich. Die sich neu bildenden Filterkuchenschichten sind um so poröser und durchlässiger, je dikker der Kuchen bereits ist, und die einmal gebildeten Filterkuchenschichten nehmen unter dem verdichtenden Einfluß des durchströmenden Filtrats im Laufe der Zeit an Porosität und Durchlässigkeit ab. Die Einflüsse von Druck, Temperatur, Elektrolytgehalt und Tongehalt der Suspension auf diese Verhältnisse werden näher untersucht und bezüglich der speziellen Verhältnisse im Bohrloch interpretiert.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Geist, J.M., S.V. Amagna und B. B. Mellor-Cambridge, Mass. **Verbesserte Portlandzement-Mörtel mit Polyvinylacetat-Emulsionen.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 759, 1953). ($8^1/_2$ S.)

Zusatz von Polyvinylacetat-Emulsion zu Portlandzement verbessert dessen Eigenschaften. Die optimale Wirkung ergab sich bei 0,2 % Zusatz von Polyvinylacetat-Emulsion (Polyco 470) mit einer Teilchengröße von 1—5 μ in einem nichtionischen Emulsionsmittel. Zusatz eines Plastizitierungsmittels (Dibutylphthalat) scheint die verbessernde Wirkung des Polyvinylacetates zu beeinträchtigen. Je nach den Abbindebedingungen, z. B. der relativen Luftfeuchtigkeit und der Abbindezeit, werden Druck- und Zugfestigkeiten erhalten, die die des nicht mit Polyco versetzten Zementes zum Teil um das Mehrfache übertreffen. Dasselbe gilt von der Korrosionshärte. Die Frostbeständigkeit wird jedoch nicht beeinflußt. dagegen ist die Korrosionsfestigkeit gegen Alkalien, organische Lösungsmittel, verdünnte anorganische Säuren, ja selbst gegen konz. HCl verbessert, jedoch vermindert gegen kochendes Wasser. Mikroskopische und ultramikroskopische Aufnahmen der Zementgefüge ergänzen die Arbeit.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hedvall, J. A.-Göteborg, **Sinterung und Festkörperaktivität.** (Ber. Deutsch. Keram. Ges. **30**, 8, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Die vorliegende Arbeit ist identisch mit einem vom Verf. auf der Hauptversammlung der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Goslar im September 1952 gehaltenen Vortrag (vgl. Tagungsbericht, Kolloid-Z. **129**, 51, 1952). An Beispielen aus der Silikatchemie wird dargelegt, welch große Rolle Rekristallisationsprozesse, Oberflächenwanderungen, Gitterstruktur, Gitterdiffusion und verschiedene Aktivitätszustände bei der Trockensinterung (ohne Mitwirkung geschmolzener Phasen) spielen und wie man den Sinterungsprozeß durch Wahl des Materials, der Korngröße, der Kornform, der Atmosphäre, in der die Umsetzung vor sich geht, und der Temperatur beeinflussen und regulieren kann.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Balduin, H. und P. Wieden-Wien, **Benetzungs- und Reaktionswärmen an Aktivtonen.** (Ber. Deutsch. Keram. Ges. **29**, 344, 1952). ($6^1/_3$ S.)

Die von verschiedenen Autoren immer wieder geäußerten Zusammenhänge zwischen Aktivität von Aktivtonen und Benetzungswärme werden einer erneuten Bearbeitung unterzogen. Verwendet wurde Tonsil AC, Rumsil extra, Bleicherde Moosbierbaum und HCl-aktivierter Stögersbacher Bentonit (Steiermark). Es ergab sich, daß deren kalorimetrisch gemessene Benetzungswärme mit Wasser nicht dem Bleichtest parallel geht. Noch viel weniger aussichtsreich erscheint die Verwendung der Benetzungswärme mit organischen Flüssigkeiten. Verf. versucht deshalb, die Aktivität der genannten Stoffe auf Grund ihrer katalytischen Beeinflussung der α-Tetralin-Hydroperoxyd-Zersetzung zu ermitteln, nachdem auch die katalytische Zersetzung von H_2O_2 als nicht verwendbar erkannt wurde. Hier zeigt sich, daß durch gewisse Bedingungen dieser Test zu einer empfindlichen Methode der Beurteilung von Bleicherden ausgebaut werden kann.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

XV. Metallforschung (einschließlich Sintermetalle)

Werner, M.-Leverkusen, **Praktisches und Grundsätzliches zur Korrosion in einem chemischen Betriebe.** (Z. Metallkunde **44**, 37, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Erfahrungen mit metallischen Werkstoffen in der chemischen Industrie zeigen, daß dort bei Korrosionen die elektrochemischen Gesetzmäßigkeiten nur selten ausschlaggebend sind. Die Haltbarkeit der Werkstoffe wird hauptsächlich von dem Verhalten der gebildeten Schutzschichten bestimmt. Neben mechanischer Zerstörung und gelegentlicher Zerstörung durch einen Temperaturschock ist die chemische Zerstörung der Schutzschicht, vor allem wegen nicht ausreichender Unlöslichkeit in dem angreifenden Medium am häufigsten. Sie ist durch bewußten Einbau von Lokalelementen oder durch kathodische Polarisation zu vermeiden. Einige Sonderfälle wie inter- bzw. transkristalline Spannungskorrosion, Kornzerfall austenitischer Stähle, Lokalelementbildung, selektive Korrosion von Messing, Sauerstoffkorrosion Werkstoffverwechslungen, Blasenbildung von Verbleiungen und Kommabildung beim Polieren von Messing werden besprochen und Wege zu ihrer Vermeidung beschrieben.

K. Steiner (Dachau)

Frey, K.-Basel, Ciba A. G. **Beiträge zur Frage der Bruchfestigkeit kunstharzverklebter Metallverbindungen.** (Schweizer Archiv **19**, 33, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Die allgemein für die Verwendung von Klebeverbindungen gültigen Gesichtspunkte werden behandelt. An Hand einer größeren Anzahl von Festigkeitsmessungen an einfach überlappten, mit Araldit verklebten Leichtmetallverbindungen wird untersucht, in welcher Art die Bruchlast bei Zug-Scherbeanspruchung von der geometrischen Gestalt des Prüfkörpers abhängt. Es kann gezeigt werden, daß in diesem speziellen, für die Praxis jedoch wichtigen Falle für eine optimale Ausnützung sowohl des Bindemittels wie des Metalls dessen Streckgrenze für die Wahl von Blechstärke und Überlappungslänge maßgebend ist.

K. Steiner (Dachau)

Reininger, H.-Bad Schandau/Elbe, **Nutzanwendung des Metallspritzverfahrens in Gießereien.** (Gießerei, **39**, 673, 1952). (5 S.)

Bei Anwendung geeigneter Schichtdicken ergibt das Überziehen von Gießerei-Einrichtungsgegenständen durch Metallspritzen einen guten Korrosionsschutz. Unter Heranziehen von z. B. härterem und nichtrostendem Stahl oder von Bronze in Drahtform können Dauerformen mit feinsten Gravuren ohne Nacharbeit ebenso wirtschaftlich hergestellt werden wie Profilkühlplatten, die im übrigen infolge des mikroporösen Gefüges von Spritzschichten ein Abflammen erübrigen. Gute Erfahrungen wurden weiterhin gemacht mit spritzmetallisierten Formeinrichtungen, Gußeisenmodellen, Metallmodellplatten. Alumetierte Schmelztiegel und andere hitzebeanspruchte Geräte erhalten eine höhere Lebensdauer. Verschlissene Rundteile von Gießereimaschinen können durch Spritzen, das als praktisch kalte Arbeitsweise besondere Vorteile bietet, schnell wieder gebrauchsfertig gemacht werden. Oberflächenfehler z. B. bei Zink- oder Magnesiumgußteilen können durch Spritzmetallisieren ausgebessert werden. Nach dem Colmonoy-Verfahren, bei dem mittels Pulverspritzens besondere Hartlegierungen unter nachfolgender Verschweißung aufgebracht werden, lassen sich schadhafte, verschleißbeanspruchte Teile ausbessern.

F. Peters (Hagen)

Roll, F.-Duisburg, und A. Brust-München, **Beitrag zur Trocknung von Kernen. I.** (Gießerei **39**, 678, 1952). (4 S.)

Die Güte eines Kernes für Gießformen ist außer von mehreren anderen Faktoren auch von der Trocknung abhängig. Zum Trocknen werden u. a. sauerstofftrocknende Öle verwendet. Diese sind chemische Trockner verschiedener Herkunft. Zu unterscheiden sind schnell-, halb- und nichttrocknende Öle. Zu den ersten gehören z. B. Öl-, Linol- und Linolensäure. Die Sauerstoffanlagerung erfolgt etwa nach dem Schema Peroxyd-Ketolform-Dienol. Durch Sauerstoffabspaltung kann ein Epoxyd entstehen, das sich zum Teil zu einem Dioxanring oder Cyclobutanring oder Cyklohexanring umlagert. Auch hier stellt man sich die Oxydation als eine Dien-Synthese vor. Das Prinzip des Trocknens besteht in der Bildung großer Moleküle (Polymerisation). Bei Erhöhung der Temperatur werden diese Vorgänge verstärkt. Die Anlagerung des Sauerstoffs an die Doppelbindungen läßt sich gut durch Jodzahlmessungen verfolgen. Die Zusammensetzung des zur Trocknung verwendeten Gases spielt für die Festigkeit der Kerne eine maßgebliche Rolle. Inerte Gase beeinflussen die Trocknung nicht.

F. Peters (Hagen)

Pfefferkorn, G.-Münster/Westf., **Topo-chemische Reaktionen an Einkristalloberflächen und Kristallisation von Reaktionsprodukten.** (Technische Mitteilungen **45**, 210, 1952). (4 S.)

Um einen tieferen Einblick in das Geschehen der Korrosion zu bekommen, wird versucht, den Reaktionsbeginn an den Keimstellen zu erforschen. Zu diesem Zweck werden als Beispiel für Korrosionsuntersuchungen Oberflächenreaktionen an Kalkspat-Einkristallen in elektronenmikroskopischen Bildern gezeigt.

F. Peters (Hagen)

Hotop, W.-Dortmund, **Die besondere Lage der Pulvermetallurgie bei der Erzeugung von Dauermagneten.** (Metall **7**, 1, 1953). (9 S.)

Die Anwendung des Sinterverfahrens bei der Herstellung der Dauermagnet-Werkstoffe auf AlNiCo-Basis macht es möglich, ein lunkerfreies feinkörniges Gefüge mit guten mechanischen Eigenschaften zu erzielen. Die

starke Oxydationsneigung der Legierungen, ihre komplizierte Zusammensetzung und die Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften von Dauermagnet-Werkstoffen erfordern allerdings bei der sintertechnischen Herstellung dieser Legierungen einen erhöhten Aufwand in der Fertigungstechnik. Es müssen reinste und feinste Pulver und kostspielige Sintereinrichtungen verwendet werden. Trotz dieser Erschwerungen konnte sich die Pulvermetallurgie auf diesem Gebiet durchsetzen. Sie ist damit eine wertvolle Ergänzung zu dem Gußverfahren. Entscheidend für diesen Erfolg war es, daß es gelang, durch das Sinterverfahren neben den durch das feinkörnige Gefüge bedingten günstigen mechanischen Eigenschaften die gleichen magnetischen Werte auch bei den hochwertigen Legierungen zu erreichen wie mit entsprechenden Gußlegierungen.

F. Peters (Hagen)

Schikorr, G. - Stuttgart, **Die „umgekehrte" Abhängigkeit" der Korrosion der Metalle von einigen Einflußgrößen.** (Metall **6**, 356, 1952). (4 S.)

Eine Reihe wichtiger Einflußgrößen, mit denen im allgemeinen auch die Korrosionsgeschwindigkeit wächst, zeigen zuweilen auch die umgekehrte Wirkung, indem ihre Erhöhung eine Verringerung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Verlangsamung kann entstehen, wenn der Gehalt des angreifenden Stoffes im angreifenden Medium verringert wird und wenn eine Schutzschicht auf dem Metall entsteht, die das Metall gegen das angreifende Medium abschirmt. — Derartige Wirkungen wurden festgestellt: bei wachsender Salzkonzentration, wachsender Säurekonzentration, zunehmender Menge und vermehrter Bewegung des angreifenden Mediums, bei steigender Temperatur, bei Einfluß von Regen, bei veränderter Zusammensetzung des metallischen Werkstoffes.

F. Peters (Hagen)

Palme, R. - Reutte (Tirol), **Sinterung von Silber-Verbundkörpern unter Verwendung von Silberlegierungen.** (Metall **6**, 368, 1952). (2 S.)

Wenn das Silber in Gestalt leicht zersetzlicher pulverförmiger Silberverbindungen eingesetzt wird, gelingt es, Verbundkörper aus Silber mit anderen Stoffen durch Sintern pulverförmiger Komponenten mit nur geringer Porosität herzustellen. Bei der Herstellung von Verbundkörpern aus Silber mit 15% Nickel oder 2% Graphit geht man zweckmäßig von Silberkarbonat aus, Verbundkörper aus 60% Silber und 40% Nickel erhalten beim Sintern eine höhere Dichte, wenn Silberoxyd eingesetzt wird. Die Silberverbindungen zerfallen bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und lassen einen porösen Skelettkörper zurück, aus dem bei der weiteren Sinterung im Innern vorhandene Gase entweichen können.

F. Peters (Hagen)

Gerhardt, O., **Vom Rostschutz.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 294, 1952). ($1^3/_4$ S.)

Ergänzung der vorhergehenden Mitteilung (Werkstoffe u. Korr. **2**, 444, 1951) über Aluminium als Rostschutzpigment und über das als „Sobox" seit drei Jahrzehnten bekannte Bleipigment bzw. die daraus erzeugten Anstrichmittel und kritische Betrachtungen über Grundlagen des Rostschutzes.

F. Peters (Hagen)

Machu, W. - Cairo, **Vom Rostschutz.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 296, 1952). ($2^1/_2$ S.)

Stellungnahme zu der vorstehenden Veröffentlichung.

F. Peters (Hagen)

Tödt, F. - Berlin, **Die Lokalelementtätigkeit als Hauptursache der Eisenkorrosion.** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 299, 1952). ($1^1/_2$ S.)

Eine Bemerkung zu der Veröffentlichung von O. Gerhardt: Vom Rostschutz (s. o.)

F. Peters (Hagen)

Hebberling, H. - Obing/Chiemgau, **Die Bleiseifen und ihre Bedeutung im Rostschutz** (Werkstoffe und Korrosion **3**, 299, 1952). ($1^3/_4$ S.)

Bleiseifen bilden sich aus basischen Bleipigmenten und fettsäurehaltigen Bindemitteln beim Lagern oder im Farbfilm. Unter den verschiedenen Bleiseifen-Typen nehmen die hochbasischen eine Vorzugsstellung ein, weil sie den Film wasserunlöslich und damit quellungsbeständig machen. Anstriche von bester Schutzwirkung und hoher Lebensdauer werden durch Anwendung der schwerspathaltigen „Bleimennige V 40" und der neueingeführten Phtalatharz-Bindemittel erhalten.

F. Peters (Hagen)

Merz, A. - Immelborn/Thüringen, **Aufbau, Eigenschaften und Anwendung der Sinterhartmetalle.** (Technik **7**, 295, 1952(($4^1/_2$ S.)

Die Hartmetalle, d. s. die Karbide, Boride, Nitride von Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe des periodischen Systems, sind ein Musterbeispiel dafür, wie durch eine neue Technik, die Pulvermetallurgie, ganz neuartige Werkstoffe geschaffen werden können. Die Hartmetalle sind Werkstoffe mit ganz extremen Eigenschaften, ungewöhnlich hoher Härte bei ausreichender Zähigkeit. mit Hilfe derer neue technische Verfahren möglich wurden. Auf dem Gebiet der Zerspanung wirkten die Hartmetalle revolutionierend. Das Herstellverfahren ist ein Schulbeispiel für pulvermetallurgische Verfahren.

F. Peters (Hagen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Luther, H., **Die Entwicklung spektroskopischer Methoden für die Analyse von Erdölprodukten.**(Erdöl und Kohle **7**, 387, 1951). (7 S.)

An einer Reihe von Beispielen aus allen Molekulargewichtsbereichen wird die Leistungsfähigkeit der Raman- und der Ultrarotspektroskopie für die qualitative und quantitative Analyse von Erdölprodukten dargelegt. Die Ultraviolett-Adsorption wird für Punktprobleme besonders bei der Bestimmung von Olefinen, Diënen und Aromaten auch in Zukunft ihren Wert behalten, aber einer zusätzlichen Entwicklung auf dem Gebiet der Erdölanalyse im wesentlichen nicht fähig sein. Die im Zusammenhang mit spektroskopischen Verfahren öfter genannte und mit ihnen kombinierte Massenspektrometrie hat ihren Hauptanwendungsbereich vorläufig im Gebiet der verschiedenen Industriegase und der niedermolekularen Kohlenwasserstoffe; in Verbindung mit der Ultrarot-Analyse kann für die Bestimmung sämtlicher olefinischer und paraffinischer Kohlenwasserstoffe bis C_5 im Mittel mit $\pm$ 0,4%(abs.) Fehler gerechnet werden. — Die zahlreichen anglo-

amerikanischen Arbeiten liegen jedoch in der Hauptsache auf dem Gebiete der Ultrarotspektroskopie; der Analytiker wird dabei fast stets auf die Kenntnis von Testspektren der Gemischteilnehmer oder auf Regeln zu ihrer empirischen, überschlagsmäßigen Ableitung angewiesen sein; es wird auf die umfangreichste Sammlung von Testspektren, die des American Petroleum Institute Research Projekt 44, National Bureau of Standards, Catalogue of Infrared, Raman, Ultraviolett, Mass. Spectral Data, Washington 1948/1950, verwiesen.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Ridgen, P. J. und A. R. Lie-Harmondsworth, Road Research Laboratory. **Der Brechpunkt der Teere und Bitumina.** (J. Appl. Chem. **3**, 62, 1953). (9 S.)

Die scheinbare Zugfestigkeit der Teere, Peche und Bitumina erreicht bei steigender Belastung und fallender Temperatur konstante Werte. Beim Brechpunkt nach Fraas (Asphalt und Teer **13**, 367, 1930) hört das Fließen auf, und die Zugfestigkeit ist bei allen genannten Materialien gleich, nämlich etwa 6 kg/cm². Der Brechpunkt von Straßenteeren erniedrigt sich bei Bewitterung nur unwesentlich. Diese Werte wurden in Formen bestimmt. Wird das Material aber ohne Begrenzung durch Formen geprüft, so steigt die Zugfestigkeit bei Brechpunkt auf 30 kg/cm². Mit abnehmender Querschnittsfläche fällt die Zugfestigkeit beträchtlich. Durch Zugabe von Füllmaterial wird zwar die Zugfestigkeit erhöht, aber der Brechpunkt bleibt unverändert, weil die Viskosität entsprechend ansteigt.

K. Steiner (Dachau)

Wickbold, R.-Marl, Chem. Werke, Hüls. **Die photometrische Trübungstitration zur Bestimmung kleinster Sulfatmengen.** (Angew. Chem. **65**, 159, 1953). (2½ S.)

Die von A. Ringbom (Z. analyt. Chem. **122**, 263, 1941) beschriebene und von H. Frey (Anal. Chim. acta **6**, 28, 1952) abgewandelte Sulfatbestimmung durch photometrische Trübungstitration wird unter Verwendung des Photometers nach Kortüm auf Sulfatmengen übertragen, die um zwei Zehnerpotenzen niedriger liegen. Hierbei wird eine Vorgabelösung verwendet, um zeitliche Verzögerungen zu vermeiden, sowie, neben einer genau eingestellten $BaCl_2$-Lösung, eine mit NH_3 eingestellte Elektrolytlösung von $MgCl_2 + NHCl$, so daß die vereinigten Elektrolyte ein $p_H = 7{,}5$ aufweisen. Die Methode gewinnt mittels eines vorhergehenden Verbrennungsverfahrens Bedeutung für die S- Spurenbestimmung in organischen Substanzen.

K. Steiner (Dachau)

Chaminade, R., D. G. Dervichian und M. Joly, **Über ein neues Oberflächenviskosimeter nach dem Prinzip der konzentrischen Ringe.** (J. Chem. Phys. **47**, 883 1950). (4 S.)

Ein zum Studium des Fließverhaltens von monomolekularen Oberflächenschichten geeignetes Viskosimeter wird beschrieben. Es besteht in Analogie zum Couette-Viskosimeter aus 2 konzentrischen, auf der Flüssigkeitsoberfläche befindlichen Ringen, von denen der innere in Rotation versetzt werden kann. — Als Beispiele werden für einige langkettige aliphatische Verbindungen die Oberflächenviskositäten der auf Wasser erzeugten Oberflächenfilme als Funktion des Geschwindigkeitsgradienten gemessen. Ferner wird der Einfluß der Zeit untersucht.

H. Leugering (Mannheim)

Gillmann, H. H. und W. M. Haines jr.-Denver-Col., Gates Rubber Co., **Eine Wasserbombe zum Studium der Oxydation von Elastomeren.** (Rubber Age **36**, 767, 1952). (4¼ S.)

Es wird ein neues Verfahren zur Prüfung der Oxydationsvorgänge bei Elastomeren beschrieben. Fein zerkleinerte Proben werden in wäßriger Aufschwemmung im Autoklaven bei 198° unter portionsweiser Zugabe von Oxydationsmitteln, z. B. $KClO_3$ erhitzt. Der Verlauf der Oxydation wird an in gewissen Zeiträumen entnommenen Proben von Naturkautschuk- und GR-S-Vulkanisaten durch Titration ermittelt. Die Oxydation ist eine Reaktion 1. Ordnung, die bei sinkendem p_H, Zugabe von Eisensalzen oder Ruß beschleunigt wird. Unter den gleichen Bedingungen verbraucht Naturkautschuk dreimal so viel O_2 wie GR-S-Kautschuk, doch wird pro Mol verbrauchten O_2 GR-S weitgehender abgebaut als Naturkautschuk. Dreistündige Reaktionsdauer in der Wasserbombe entspricht einer achttägigen Reaktionsdauer in der O_2-Bombe nach Bierer-Davis.

K. Steiner (Dachau)

Scholtan, W., F. Schmengler, H. Esser, Fr. Heinzler, F. Kazmeier, K. Hinsberg und K. Jahnke-Düsseldorf und Wuppertal-Elberfeld, **Vergleichende Untersuchungen zur Bewertung der neueren Methoden der Eiweißbestimmung im Serum und Plasma.** (Ärztl. Forsch. **6** (4), 145—164, 1952). Einleitend gibt H. Weese einen allgemeinen Überblick über die verschiedenen Methoden der Elektrophorese zur Bestimmung der Serumproteine.

Scholtan, W., **Über die Fehlermöglichkeiten elektrophoretischer Eiweißbestimmungen mittels der Makroapparatur nach Tiselius.** (Ärztl. Forschg. **6** (4), 145—164, 1952).

Der apparative Fehler bei der Makroelektrophoreseapparatur nach Tiselius beträgt ± 0,2%, der aus Vergleichsanalysen auftretende zufällige Fehler ± 3%. Dieser Fehler ergibt sich bei der Projektion der Gaußschen Kurve auf das vergrößerte Elektrophoresebild. Der methodische Fehler, der durch die Versuchsbedingungen hervorgerufen wird, beläuft sich auf etwa ± 5%. Bei hohem Proteingehalt und niederer Ionenstärke wird ein zu hoher Albuminwert vorgetäuscht (Armstrong u. a.). In Phosphatpuffer von p_H 7,7 kann α_1-Globulin vom Albumin nicht getrennt werden (Longsworth). Die relativen Mengen der Fraktionen der rising boundaries und descending boundaries stimmen nicht ganz überein (Svensson). Eine Ungenauigkeit wird ferner hervorgerufen durch die Ungleichheit der Brechungsindices der verschiedenen Serumproteine, die besonders bei pathologischen Seren ins Gewicht fällt. Zwischen den elektrophoretisch und kjeldahlometrisch ermittelten Gesamteiweißwerten ergibt sich ein mittlerer Fehler von ± 3%.

Schmengler, F. E. und W. Scholtan, **Vergleichende makro- und mikroelektrophoretische Untersuchungen.** (Ärztl. Forschg. **6** (4), 145—164, 1952).

Der bereits von anderer Seite vorgenommene Vergleich der elektrophoretischen Makromethode nach Tiselius und der Mikromethode nach Antweiler

wurde mit vier Seren durchgeführt und befriedigend gefunden. Entsprechende Vergleichsuntersuchungen mit Plasma an 14 Fällen ergab ebenfalls durchaus zufriedenstellende Resultate, sofern es bei der Mikromethode zu einer ausreichenden Trennung der Gradienten, insbesondere von Fibrinogen, kommt. Die Anwendung verdünnten Puffers bringt für Plasmabestimmungen keine Verbesserung der Mikromethode und erweist sich für Serumbestimmungen als ausgesprochen nachteilig.

Esser, H., Fr. Heinzler, F. Kazmeier und W. Scholtan, **Vergleichende Untersuchungen über die Trennung der Serum-Eiweißfraktionen mittels der Papierelektrophorese und der Elektrophoreseapparatur nach Tiselius.** (Ärztl. Forschg. **6** (4), 145—164, 1952).

24 Bestimmungen der Serumeiweißfraktionen mit Hilfe der Elektrophorese in Filtrierpapier und der Makroapparatur nach Tiselius werden verglichen. Die Papierelektrophorese wird zwischen Glasplatten in Chlorbenzol durchgeführt, die Fraktionen mit Bromphenolblau angefärbt, der Farbstoff eluiert und die Farbintensität kolorimetrisch bestimmt. Zur Berechnung der relativen Mengen werden Faktoren eingeführt. Die Abweichungen dieser Methode gegenüber den nach der Tiseliuselektrophorese ermittelten Werten betragen für das Albumin $\pm$ 5% und für die Globuline $\pm$ 10%.

Hinsberg, K., **Fraktionierung der Serumeiweißkörper durch Salzfällung und kolorimetrische Bestimmung.** (Ärztl. Forschg. **6** (4), 145—164, 1952).

Bei der Fraktionierung der Eiweißkörper mit Natriumsulfat, Natriumsulfit und einer Mischung von Ammoniumsulfat mit Natriumchlorid werden im wesentlichen die der elektrophoretischen Auftrennung entsprechenden Fraktionen erfaßt. Ein Vergleich der mit der Biuretreaktion bestimmten Eiweißkörper der Salzfällung mit der elektrophoretischen Mikromethode nach Antweiler ergab, daß das Albumin sowie α- und β-Globulin etwas zu hoch und das γ-Globulin etwas zu niedrig gefunden werden.

Scholtan, W., **Fraktionierung der Serum-Eiweißkörper durch Natriumsulfat-Fällung und die elektrophoretische Bestimmung.** (Ärztl. Forschg. **6** (4), 145—164, 1952).

Die Plasmafraktionierung mit Natriumsulfat nach Howe liefert Fraktionen, die mit den elektrophoretisch bestimmten vergleichbar sind. Der „Albumingehalt" umfaßt außer dem Albumin meist auch das α_1- und α_2-Globulin. Es gelingt durch Änderung der Natriumsulfatkonzentration der zur Fällung verwendeten Lösungen das Serum in Fraktionen aufzuteilen, die mit den elektrophoretisch erhaltenen Fraktionen Albumin, α-, β- und γ-Globulin zahlenmäßig auf etwa 10% übereinstimmen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Lautsch, W., G. Manecke und W. Broser-Dahlem, **Herstellung und Anwendung von Ionenaustauscher-Papier.** (Z. Naturforsch. **8 b**, 232, 1953). (5 S.)

Mit dem Filtrierpapier, in das Carboxyl-, Sulfo- oder quartäre Ammoniumgruppen eingeführt werden, können Aminosäuren papierchromatographisch und -elektrophoretisch unter vergleichbaren Bedingungen besser als nach jenen andern Verfahren getrennt werden, auch wenn die Anreicherung des Papiers mit jenen Gruppen über ein bestimmtes Maß nicht möglich ist.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Hull, W. C., H. Keel, J. Kenney jr. und B. W. Gamson-Los Angeles, Great Lakes Carbon Corp. **Diatomeenerde.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 256). ($13^1/_2$ S.)

Zusammenfassender Bericht über Vorkommen, Gewinnung, Aufbereitung und Veredlung der in Lompoc, Kalifornia, gewonnenen Diatomeenerde. 70% des Produkts werden in den USA als Filter- und Filterhilfsmittel, 20% als Füllmittel, verwendet. Das Rohprodukt enthält 20—50% Feuchtigkeit und hat ein Schüttgewicht von etwa 350 Gramm/Liter. Die Veredlung erfolgt durch Glühen, Schlemmen, nochmaliges Glühen und Sichten. Das Endprodukt kommt unter verschiedenen Namen (z. B. Dicalite, Speedflow, Speedplus, Speedex u. a.) in den Handel, je nach Teilchengröße und Filtrationsgeschwindigkeit.

K. Steiner (Dachau)

Fitch, E. B. und E. C. Johnson-Westport, Conn. **Arbeitsverhalten von Fliehkraftabscheidern für fest-flüssige Systeme.** (Mining Engineer. März **1953**, 304) (5 S.)

Beschreibung der Arbeitsweise von Duch State Mines-Cyklonen, insbesondere des „Dorr Clone".

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Sitz der Gesellschaft: Köln-Brück, Wiehler Straße 7. — Geschäftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Thiele, Kiel, Hardenbergstraße 16 — Wissenschaftliche Korrespondenz: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Hamburg Nr. 50489.

Neue Folge Nr. 12 *Juli 1953*

Tagungen und Kongresse

Die diesjährige Hauptversammlung und Tagung der Kolloid-Gesellschaft findet am 19. und 20. September 1953 in Hamburg statt im Anschluß an die Tagung der Gesellschaft deutscher Chemiker und der Bunsen-Gesellschaft.

Hierzu ergehen noch besondere Einladungen.

Die Hauptversammlung der Gesellschaft deutscher Chemiker findet vom 14.—19. 9. 1953 in Hamburg statt. Zunächst tagen einzelne Fachgruppen, am 16. 9. 1953 findet die Festsitzung statt, und eine Gedenkfeier für Wilhelm Ostwald. Daran schließen sich am 17. eine Mitgliederversammlung und Plenarvorträge, und am 18. Diskussionsvorträge.

Vom 21.—28. 7. 1954 findet die dritte Hauptversammlung der International Union of Crystallography in Paris statt.

Vom 18.—19. 9. 1953 findet ein Symposium in London statt über The Biology and Productivity of the Sea vom Institut für Biologie, London, veranstaltet.

Vom 18.—21. 8. 1953 findet in Nizza die 11. Hauptversammlung der International Union of Biological Sciences statt.

Im Juli tagt in Stockholm eine Joint Commission on Physico-Chemical Data and Standards des International Council of Scientific Unions, London.

Vom 25.—27. 6. 1953 wird ein Symposium on the Spectroskopic Study of Water in Solids in Paris veranstaltet durch die Rockefeller Stiftung.

Vom 29. 6.—3. 7. 1953 gibt es ein International Meeting on Molecular Spectroscopie in Paris.

Vom 6.—10. 7. 1953 findet in Paris ein International Symposion on Recent Progress in the Study of Molecular Structure statt, veranstaltet von der Französischen Gesellschaft für Physikalische Chemie.

Vom 6.—10. 7. 1953 findet in London die 8. Generalversammlung der Internationalen Union für Reine und Angewandte Physik statt.

Zur gleichen Zeit findet in London eine Tagung statt von der Joint Commision on Electron Microscopy of International Council of Scientific Unions.

Vom 29. 6.—2. 7. 1953 trafen sich die Nobel-Preisträger für Physik auf einer Tagung in Lindau.

Vom 17.—18. 7. 1953 findet eine Tagung der Gesellschaft deutscher Chemiker in Berlin statt.

Ernannt

Dr. H. Janecke, Frankfurt, wurde zum Dozenten für angewandte Pharmazie an der Universität Frankfurt ernannt.

Berufen

Prof. Dr. W. Hanle, Gießen, erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für Experimentalphysik an die Techn. Universität Berlin-Charlottenburg.

Prof. Dr. P. Holtz, Rostock, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für Pharmakologie der Universität Frankfurt angenommen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Ehrungen

Prof. Dr. W. Klemm, Münster, Präsident der Gesellschaft deutscher Chemiker wurde anläßlich der Feier des 150. Geburtstages Justus von Liebigs der Dr. rer. nat. h. c. der Techn. Hochschule Darmstadt verliehen.

Prof. Dr. Dr. h. c. P. Karrer, Zürich, wurde anläßlich der Feier des 150. Geburtstages Justus von Liebigs der Dr. rer. nat. h. c. der Techn. Hochschule Darmstadt verliehen.

Prof. Dr. Dr. h. c. H. Meerwein, Marburg, wurde der Dr. Ing. E. h. verliehen. Er erhielt gleichzeitig das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik.

Dr. F. Gajewsky, technischer Leiter der Dynamit A. G., vormals Alfred Nobel u. Co, Troisdorf, wurde das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens verliehen.

Dr. h. c. R. Merton, Frankfurt, Vorsitzender des Stifterverbandes für die deutsche Wissenschaft wurde der erste Fördererring der deutschen Forschung vom Bundespräsidenten überreicht und verliehen.

Prof. Dr. Dr. Ing. E. h. M. Pier, Heidelberg, wurde die Robert-Bunsen-Gedenkmünze verliehen.

Prof. Dr. Dr. phil. nat. h. c. Dr. Ing. E. h. W. Reppe, Ludwigshafen, wurde die Ehrenmitgliedschaft der Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica verliehen.

Dozent Dr. K. Vetter, Berlin-Dahlem, und Dr. H. Gerischer, Göttingen, wurde erstmalig der Bodenstein-Preis je zur Hälfte verliehen.

Geburtstage

Prof. Dr. K. Felix, Frankfurt, vollendete am 3. 6. 1953 sein 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. G. Grube, Stuttgart, vollendete am 6. 5. 1953 sein 70. Lebensjahr.

Dr. W. Lommel, Leverkusen-Wiesdorf, feierte am 1. 5. 1953 seinen 75. Geburtstag.

Dr. H. Stolzenberg, Hamburg-Othmarschen, vollendete am 27. 4. 1953 sein 70. Lebensjahr.

Dr. Dr. Ing. H. Mehner, Heidelberg, feierte am 20. 4. 1953 seinen 75. Geburtstag.

Der emeritierte ordentliche Professor der Chemie an der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen, Dr. Ernst Weitz, vollendete am 21. Juni dieses Jahres sein 70. Lebensjahr.

Verstorben

Prof. Dr. Dr. h. c. H. Rein am 14. 5. 1953 im Alter von 56 Jahren.

Neue Mitglieder

Prof. Dr. Hellmuth Fischer, Karlsruhe, Postfach 497, in Firma Siemens u. Halske AG, Werkstoff-Hauptlaboratorium.

Dr. Otto Grünfeld, Chemisches Laboratorium, Hamburg-Altona, Willebrandt-Str. 31/33.

Dr. Ing. Gisela Heinrich, Berlin-Schöneberg, Meraner Str. 52.

Prof. Dr. Kurt Hess, Rubi/Oberstdorf im Allgäu.

Dr. Rudolf Kern, Rhein-Chemie GmbH, Mannheim-Rheinau, Mühlheimer Str. 24.

Dr. Wilhelm Klein, Marl/Recklinghausen, Leverkusener Str. 22.

Langbeim-Pfanhauser Werke Aktiengesellschaft, Düsseldorf, Hildebrand-Str. 9.

Dr. Madaus u. Co, Köln-Merheim (rrh.), Merheimer Str. 100.

Dr. S. P. Mitra, Sheila Dhar Institut für Bodenkunde, Universität Allahabad, Allahabad/Indien, 2-D, Beli Road.

Phrix-Gesellschaft mbH., Hamburg 36, Stephansplatz 10, Phrix-Haus, Postfach 44.

Röhm u. Haas GmbH, Chemische Fabrik, Darmstadt, Weiterstädter Str. 42.

Prof. Dr. Dr. Theodor Sabalitschka, Berlin-Steglitz, Kaiser-Wilhelm-Str. 15/16.

Prof. Dr. H. E. Schwiete, Aachen, Mauerstr. 5.

Dr. Klaus Tessmar, Darmstadt, Herdweg 10.

Vorwerk u. Sohn, Textil- u. Gummiwerk, Wuppertal-Barmen.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Prof. Dr. H. Thiele

Internationale Messe in Flandern

vom 12.—27. September 1953 zu Gent

Im Rahmen der Messe findet der *2. Internationale Textilsalon* mit einer besonderen Abteilung *Textiltechnik* statt, auf dem unter dem Patronat der Zeitschrift *Textielwezen — Le Monde Textile* (Organ der Union der Textilingenieure und Textilbetriebsleiter) ein Stand

DOKUMENTATION ÜBER TEXTILTECHNIK

eingerichtet wird, der eine Übersicht über das moderne internationale Schrifttum zur Forschung und Praxis der Textilherstellung und -verarbeitung gibt. Eine Anzeige im *offiziellen Katalog der Internationalen Messe in Flandern* oder im Spezialheft der Zeitschrift *Textielwezen* vermittelt Ihnen neue Verbindungen.

Auskünfte betreffend Teilnahme- und Anzeigebedingungen erteilen Ihnen gern

Büro der
Internationalen Messe in Flandern
Abt. Offizieller Katalog
Florialapaleis — Park
GENT/Belgien

Redaktion
Textielwezen — Le Monde Textile
Abt. Literaturausstellung
Savaanstraat 4
GENT/Belgien

Vom Aufbau des Atoms

bis zur Weite der Planetensysteme —
vom Einzeller bis zum komplizierten Organismus —

das ist das Feld des biologischen Skizzenbuches des bekannten Forschers und wissenschaftlichen Publizisten

Prof. Dr. Ludwig von Bertalanffy

AUF DEN PFADEN DES LEBENS

256 Seiten, 16 Bildtafeln, geb. DM 8,80

In knapper, deutlicher und fesselnder Form erfahren wir, was Sulfonamide, Penicillin, Vitamine, Hormone, Chromosome, Erbgesetze und Röntgenstrahlen sind und vieles andere, dessen Namen man heute oft hört, ohne sich eine rechte Vorstellung davon zu machen. Das Buch wird auch dem interessierten Laien verständlich sein und hat, da es über den neuesten Stand der Wissenschaft berichtet, auch dem Fachmann noch etwas zu geben. ***(Staatl. Volksbüchereistelle, München)***

UMSCHAU-VERLAG **FRANKFURT/MAIN**

Stuttgarter Straße 20—22

SEP 4 1953 FILED IN STACKS

Kolloide überall!

Seit 1906 wird die Kolloidwissenschaft in ihrer besonderen Eigenart als Grenzwissenschaft zwischen den klassischen Disziplinen gepflegt, um ihre vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten aufzuzeigen. Die folgenden Titel der Nachkriegsproduktion zeigen, daß diese Arbeit auch seit Kriegsende fortgeführt wurde:

Kolloidik	**Kolloid-Tagung Köln 1951** *Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft, Band 15* (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 125—126) IV, 227 Seiten mit 177 Abbildungen. 1952. Kart. DM 30,—
Physik	**Fester Zustand hochpolymerer Substanzen** Herausgegeben von Prof. Dr. F. Horst Müller, Marburg/Lahn (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120) IV, 198 Seiten mit 162 Abbildungen. 1951. Kart. DM 24,—
Chemie	**Praktikum der Kolloidchemie als Einführung in die Arbeitsmethoden** Von Prof. Dr. Heinrich Thiele, Kiel XII, 227 Seiten mit 121 Abbildungen. 1950. Brosch. DM 16,—, geb. DM 18,—
Biologie	**Der kolloide Aufbau der lebenden Substanz** Von Prof. Dr. M. H. Fischer und Dr. W. J. Suer, Cincinnati (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 119) IV, 85 Seiten mit 11 Abbildungen. 1951. Kart. DM 6,—
Medizin	**Die unspezifischen Bluteiweißuntersuchungen** Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung Von Priv.-Doz. Dr. Fritz Heepe, Göttingen *(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 61)* XVIII, 242 Seiten mit 8 Abbildungen, 13 Tabellen und 4500 Literaturzitaten. 1953. Brosch. DM 30,—, geb. DM 32,—

Nähere Angaben über die einzelnen Titel sind dem neuen Verzeichnis „Reine und angewandte Naturwissenschaft" zu entnehmen, das auf Wunsch kostenlos zur Verfügung steht.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Dieser Ausgabe ist ein Prospekt des **Verlags Chemie G. m. b. H., Weinheim/Bergstr.**, beigefügt. Wir bitten unsere Leser um Beachtung